



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
CHEMNITZ

**Mehrlingspolymerisation in Substanz und an Oberflächen zur
Synthese nanostrukturierter und poröser Materialien**

von der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz
genehmigte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von Dipl.-Chem. Thomas Ebert
geboren am 25.03.1986 in Karl-Marx-Stadt
eingereicht am 12.08.2016

Gutachter: Prof. Dr. Stefan Spange
Prof. Dr. Michael Mehring

Tag der Verteidigung: 07.11.2016

Bibliographische Beschreibung und Referat

Ebert, Thomas

Mehrlingspolymerisation in Substanz und an Oberflächen zur Synthese nanostrukturierter und poröser Materialien

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften

Dissertation, 2016, 169 Seiten

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von unterschiedlichen nanostrukturierten Hybridmaterialien ausgehend von nur einem Monomer. Dabei wird ein neuartiges Monomer vorgestellt, welches in einem Prozessschritt ein Hybridmaterial bestehend aus drei Polymeren bilden kann. Dies erweitert das Konzept der Zwillingspolymerisation, bei der zwei Polymere aus einem Monomer erhalten werden. Aus diesem Grund wurde der Überbegriff „Mehrlingspolymerisation“ für die Synthese von zwei oder mehr Polymeren aus nur einem Monomer eingeführt. Ein weiterer Schwerpunkt lag auf der gezielten Beschichtung verschiedener Partikeloberflächen mit nanostrukturierten Hybridmaterialien mittels Zwillingspolymerisation. Dabei wird der Einfluss der Oberfläche auf die Polymerisation verschiedener Zwillingsmonomere untersucht. Durch Nachbehandlung sind daraus poröse Kompositmaterialien zugänglich. Je nach Beständigkeit der Substrate sind diese in den Nachbehandlungsschritten stabil oder werden entfernt und dienen nur als Template zur Strukturierung der porösen Materialien. Es wurden unterschiedliche poröse Kohlenstoffe und Kohlenstoffkompositmaterialien hergestellt und charakterisiert. Ausgewählte Materialien wurden mit Schwefel verschmolzen und in Lithium-Schwefel-Zellen untersucht (Kooperation Dr. S. Choudhury, Leibniz-Institut für neue Materialien Saarbrücken).

Die Charakterisierung der Proben erfolgte unter anderem mithilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie, Elektronenmikroskopie, dynamischen Differenzkalorimetrie, Röntgenpulverdiffraktometrie, Infrarotspektroskopie, Raman-Spektroskopie, Thermogravimetrie und Stickstoffsorption.

Stichworte: Zwillingspolymerisation, Mehrlingspolymerisation, Nanostrukturen, Hybridmaterialien, Kompositmaterialien, poröse Materialien, Kohlenstoff-Kompositmaterialien, Stickstoffsorption, Lithiumionen-Akkumulator, Lithium-Schwefel-Akkumulator.

“Um homem precisa viajar para lugares que não conhece para quebrar essa arrogância que nos faz ver o mundo como o imaginamos, e não simplesmente como é ou pode ser; que nos faz professores e doutores do que não vimos, quando deveríamos ser alunos, e simplesmente ir ver.”

Amyr Klink

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	8
1 Einleitung und Zielsetzung	10
1.1 Einleitung und Motivation	10
1.2 Zielsetzung und Aufgabenstellung.....	12
2 Theoretische Grundlagen	13
2.1 Hybrid- und Kompositmaterialien.....	13
2.2 Synthese von organisch-anorganischen Hybridmaterialien	14
2.3 Die Zwillingspolymerisation	15
2.4 Zusammensetzung von Zwillingsmonomeren.....	16
2.5 Die simultane Zwillingspolymerisation	18
2.6 Arten von Zwillingsmonomeren und Zwillingspolymerisationsprozessen	19
2.6.1 Ideale Zwillingsmonomere und ideale Zwillingspolymerisation	19
2.6.2 Kondensationszwillingsmonomere und Kondensationszwillingspoly- merisation	20
2.6.3 Funktionale Zwillingsmonomere	20
2.6.4 Zwillingspräpolymere.....	22
2.6.5 Zwillingsmakromonomere	22
2.6.6 Defizit-Zwillingsmonomere und scheinbare Zwillingspolymerisation	23
2.7 Kohlenstoffmaterialien	25
2.7.1 Nanoporöse Kohlenstoffmaterialien.....	26
2.7.2 Einsatz von Kohlenstoffmaterialien in der Energiespeicherung	27
2.7.3 Kohlenstoffmaterialien ausgehend von Hybridmaterialien hergestellt	31
durch Zwillingspolymerisation.....	
3 Ergebnisse und Diskussion.....	34
3.1 Benennung der Hybridmaterialien	34
3.2 Das Konzept der Mehrlingspolymerisation	35
3.2.1 Synthese eines heterotrifunktionellen Monomers	35
3.2.2 Polymerisationsverhalten von Monomer 3	36

3.2.3	Mehrlingspolymerisation von Monomer 3	38
3.2.4	Umwandlung in poröse Kohlenstoffe und poröses Siliciumdioxid	47
3.2.5	Simultane Mehrlingspolymerisation von Monomer 1 und 3	50
3.2.6	Umwandlung in poröse Kohlenstoffe und poröses Siliciumdioxid	56
3.3	Zwillingspolymerisation auf Graphit	59
3.3.1	Voruntersuchungen	59
3.3.2	Basenkatalysierte Zwillingspolymerisation auf Graphit	61
3.3.3	Umwandlung der Hybridmaterialien in poröse Kohlenstoff/Graphit-Komposite	67
3.3.4	Erzeugung von Kohlenstoff/Schwefel-Kompositmaterialien für den Einsatz in Li-S-Zellen	70
3.3.5	Umwandlung der Hybridmaterialien in poröses Siliciumdioxid	72
3.4	Zwillingspolymerisation auf kommerziellem Graphen	74
3.4.1	Voruntersuchungen	74
3.4.2	Oberflächeninduzierte Polymerisation auf Graphenpartikeln	76
3.4.3	Umwandlung der Hybridmaterialien in poröse Kohlenstoff/Graphen-Komposite	79
3.5	Zwillingspolymerisation auf MWCNTs	84
3.5.1	Basenkatalysierte Zwillingspolymerisation auf MWCNTs	84
3.5.2	Umwandlung der Hybridmaterialien in poröse Kohlenstoff/MWCNT-Komposite	87
3.6	Simultane Zwillingspolymerisation auf Graphit und MWCNTs	90
3.6.1	Synthese der Hybridmaterialien	92
3.6.2	Umwandlung der Hybridmaterialien in C/C/SiO ₂ /Sn-Komposite	94
3.6.3	Elektrochemische Untersuchungen	96
3.7	Zwillingspolymerisation auf funktionalisierten Polystyrolsubstraten	97
3.7.1	Voruntersuchungen	98
3.7.2	Oberflächeninduzierte Polymerisation auf sulfonierten Polystyrolsubstraten ...	99
3.7.3	Umwandlung der Hybridmaterialien in poröse Kohlenstoffhohlkugeln	102
3.7.4	Untersuchung der Kohlenstoffhohlkugeln als Komponente des Kathodenmaterials in Li-S-Akkumulatoren	104

3.8	Zwillingspolymerisation auf Metallen	106
3.8.1	Voruntersuchungen	107
3.8.2	Zwillingspolymerisation auf Kupferpulver.....	109
3.8.3	Zwillingspolymerisation auf Eisen- und Nickelpartikeln.....	114
3.9	Zwillingspolymerisation auf $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	120
3.9.1	Voruntersuchungen	121
3.9.2	Basenkatalysierte Zwillingspolymerisation auf $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	121
3.9.3	Thermische Nachbehandlung der mit Hybridmaterial beschichteten Proben ..	125
3.9.4	Elektrochemische Untersuchungen	128
4	Zusammenfassung und Ausblick	130
5	Experimenteller Teil	134
5.1	Geräte	134
5.2	Chemikalien	136
5.3	Monomersynthesen.....	137
5.3.1	Synthese von 2,2'-Spirobi[4 <i>H</i> -1,3,2-benzodioxasilin].....	137
5.3.2	Synthese von Tetrafurfuryloxysilan.....	138
5.3.3	Synthese von 2-Chloro-2-methyl-4 <i>H</i> -benzo[1,3,2]dioxasilin	138
5.3.4	Synthese von 2-(Furfuryloxy)-2-methyl-4 <i>H</i> -benzo[1,3,2]dioxasilin	138
5.4	Hybridmaterialsynthesen	139
5.4.1	Mehrlingspolymerisation in Substanz	139
5.4.2	Zwillingspolymerisation auf Graphit.....	139
5.4.3	Zwillingspolymerisation auf MWCNTs	139
5.4.4	Zwillingspolymerisation auf Graphen.....	140
5.4.5	Zwillingspolymerisation auf Polystyrol	140
5.4.6	DABCO-katalysierte Zwillingspolymerisation auf Metallen und..... $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	141
5.4.7	Modifizierung der Metallpartikel.....	141
5.4.8	Oberflächeninduzierte Zwillingspolymerisation auf Metallen	141
5.4.9	Fällungspolymerisation.....	142
5.5	Carbonisieren der Hybridmaterialien	142

5.6	Entfernen des Siliciumdioxids der Kompositmaterialien	142
5.6.1	Entfernen des Siliciumdioxids durch Flusssäure	142
5.6.2	Entfernen des Siliciumdioxids durch Natronlauge	142
5.7	Reduzieren der Hybridmaterialien	143
5.8	Oxidieren der Hybridmaterialien	143
5.9	Verschmelzen der porösen Kohlenstoffe mit Schwefel	143
5.10	Herstellung der Kathoden für Lithium-Schwefel-Akkumulatoren	143
5.11	Herstellung der Anode für Lithiumionen-Akkumulatoren	144
5.12	Herstellung der Kathoden für Lithiumionen-Akkumulatoren	144
6	Anhang	146
7	Literaturverzeichnis	158
	Danksagung	164
	Selbständigkeitserklärung	166
	Lebenslauf	167
	Liste der Publikationen, Vorträge und Posterpräsentationen	168

Abkürzungsverzeichnis

ads.	adsorbiert
ber.	berechnet
BET	<u>B</u> runauer- <u>E</u> mmett- <u>T</u> eller-Theorie
CNT	Kohlenstoffnanoröhren (<u>c</u> arbon <u>n</u> ano <u>t</u> ubes)
CP	Kreuzpolarisation (<u>c</u> ross <u>p</u> olarization)
DABCO	1,4- <u>D</u> iaza <u>b</u> icyclo[2.2.2] <u>o</u> ctan
DBU	1,8- <u>D</u> iaza <u>b</u> icyclo[5.4.0] <u>u</u> ndec-7-en
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (<u>d</u> ifferential <u>s</u> canning <u>c</u> alorimetry)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (<u>e</u> nergy <u>d</u> ispersive <u>X</u> -ray spectroscopy)
<i>et al.</i>	und andere (lat.: et alii, et aliae, et alia)
FEG-TEM	Feldemissions-Transmissionselektronenmikroskopie (<u>f</u> ield <u>e</u> mission <u>g</u> un <u>t</u> ransmission <u>e</u> lectron <u>m</u> icroscopy)
FT	<u>F</u> ourier- <u>T</u> ransformation
gef.	gefunden
HAADF-STEM	Großwinkeldunkelfeld Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (<u>h</u> igh <u>a</u> ngle <u>a</u> nnular <u>d</u> ark <u>f</u> ield <u>s</u> canning <u>t</u> ransmission <u>e</u> lectron <u>m</u> icroscopy)
IR	<u>i</u> nfrarot
IUPAC	<u>I</u> nternational <u>U</u> nion of <u>P</u> ure and <u>A</u> ppplied <u>C</u> hemistry
KPG	<u>K</u> erngezogenes <u>P</u> räzisions- <u>G</u> lasgerät
MAS	Rotation um den magischen Winkel (<u>m</u> agic <u>a</u> ngle <u>s</u> pinning)
MALDI-TOF	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation Massenspektrometrie mit Flugzeitanalysator (<u>m</u> atrix- <u>a</u> ssisted <u>l</u> aser <u>d</u> esorption/ionization <u>t</u> ime <u>o</u> f <u>f</u> light)
MPIP	1- <u>M</u> ethyl <u>p</u> iperazin
MWCNTs	mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (<u>m</u> ulti- <u>w</u> alled <u>c</u> arbon <u>n</u> ano <u>t</u> ubes)
NLDFT	<u>n</u> on- <u>l</u> ocal <u>d</u> ensity <u>f</u> unctional <u>t</u> heory

NMR	Kernspinresonanz (<u>n</u> uclear <u>m</u> agnetic <u>r</u> esonance)
OMC	geordneter mesoporöser Kohlenstoff (<u>o</u> rdered <u>m</u> esoporous <u>c</u> arbon)
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon®)
Py	<u>P</u> yrrolidin
QSDFT	<u>q</u> uenched <u>s</u> olid <u>d</u> ensity <u>f</u> unctional <u>t</u> heory
REM	<u>R</u> astere <u>e</u> lektronen <u>m</u> ikroskopie
RFA	<u>R</u> öntgen <u>f</u> luoreszenz <u>a</u> nalyse
SAED	Elektronenbeugung an ausgewählten Probenbereichen (<u>s</u> electe <u>d</u> <u>a</u> rea <u>e</u> lectron <u>d</u> iffraction)
TCA	Trichloressigsäure (<u>t</u> richloroacetic <u>a</u> cid)
TEM	<u>T</u> ransmission <u>e</u> lektronen <u>m</u> ikroskopie
TFA	Trifluoressigsäure (<u>t</u> ri <u>f</u> luoroacetic <u>a</u> cid)
TGA	<u>t</u> hermogravimetrische <u>A</u> nalyse
THF	<u>T</u> etra <u>h</u> ydro <u>f</u> uran
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (<u>X</u> -ray <u>p</u> hotoelectron <u>s</u> pectroscopy)
XRPD	Röntgenpulverdiffraktometrie (<u>X</u> -ray powder <u>d</u> iffraction)

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einleitung und Motivation

Im Dezember 2015 fand in Paris die 21. UN-Klimakonferenz statt, auf der das Ziel formuliert wurde, die Erderwärmung auf unter 2 °C, wenn möglich sogar unter 1.5 °C, zu begrenzen. Dafür ist je nach Studie eine Reduktion des CO₂-Ausstoßes auf null zwischen 2045 und 2060^[1] oder bereits 2040^[2] erforderlich. Ein Weg zur Verringerung des CO₂-Ausstoßes wird in der Elektromobilität gesehen. Deren Bedeutung steigt auch, da die jetzige Haupttreibstoffquelle Öl eine endliche Ressource ist. Die Bundesregierung hat es sich daher zum Ziel gesetzt, bis zum Jahr 2020 eine Millionen Elektrofahrzeuge auf die Straße zu bringen und diese Zahl bis zum Jahr 2030 auf sechs Millionen zu erhöhen.^[3] Neben dem Aufbau einer Infrastruktur zum Laden, stellen der Preis der Akkumulatoren, ihre bisher noch sehr begrenzte Kapazität und die damit verbundene geringe Reichweite eine große Herausforderung dar. Verschiedene Akkusysteme, die verfügbar (blau), in der Entwicklung (orange) oder noch in Forschung befindlich (rot, F&E) sind, wurden hinsichtlich möglicher Reichweiten verglichen.^[4] Dabei zeigt sich, dass heutige Akkus in einem Nissan Leaf eine Reichweite von 160 km ermöglichen, wohingegen mit neuen Akkusystemen bei gleichem Gewicht deutlich höhere Reichweiten erzielt werden könnten (Abbildung 1).

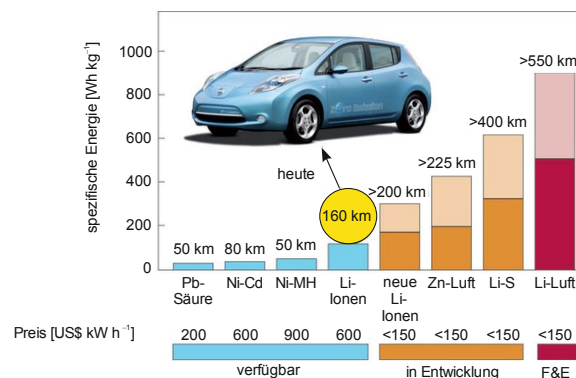


Abbildung 1. Praktisch erreichbare spezifische Energien einiger Akkusysteme und deren geschätzte mögliche Reichweite zusammen mit dem Preis in US\$ pro kW h⁻¹. Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[4], Copyright 2011, Nature Publishing Group.

Für die Entwicklung dieser neuen Systeme zur Energiespeicherung und -umwandlung werden neue Materialien benötigt, an deren Strukturoptimierung über mehrere Längenskalen hohe Anforderungen gestellt werden.^[5] Um die geforderten Eigenschaften zu realisieren, werden häufig Kombinationen unterschiedlicher Materialien, sogenannte Hybrid- oder Kompositmaterialien verwendet werden. Dabei ist die gezielte Strukturierung im Nanometerbereich, d.h. zwischen 1–100 nm von zentraler Bedeutung.^[6] Durch eine solche Nanostrukturierung sind Materialien mit einem sehr hohen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen zugänglich. Bei kleinen Nanopartikeln von unter 10 nm Durchmesser kann nahezu jedes Atom mit der

Umgebung wechselwirken, wodurch schnellere und vollständigere Reaktionen ermöglicht werden können.^[7] Die gezielte Einstellung von Partikelgrößen, Domänengrößen in Hybridmaterialien oder Strukturdimensionen, z.B. in porösen Materialien, kann über unterschiedliche Strategien erreicht werden. Dabei kann im *Bottom-up* Ansatz von nanodimensionierten Bausteinen oder von Molekülen ausgegangen werden, die während ihrer Umsetzung zu kondensierten Materialien strukturiert werden können. Eine solche Strukturierung kann beispielsweise durch den Einsatz von Templaten erreicht werden. Darunter werden strukturdirigierende Substanzen verstanden, die im finalen Material nicht mehr enthalten sind. Im *Top-down*-Ansatz wird dagegen eine Strukturierung durch beispielsweise Lithografie erreicht.

Besonders schwierig ist es, Domänengrößen im einstelligen Nanometerbereich einzustellen, da hier die Beträge der Oberflächenenergie von Nanopartikeln oder Grenzflächenenergien in Hybridmaterialien so groß werden, dass eine Agglomeration oder eine Phasenseparation thermodynamisch deutlich stabiler und damit kaum zu verhindern ist. Einige Methoden nutzen zur kinetischen Stabilisierung von Hybridmaterialien Vernetzungsprozesse.^[7] Als Beispiele können hier der Sol-Gel-Prozess^[8,9] oder die Zwillingspolymerisation^[10,11] geeigneter Monomere genannt werden. Die Zwillingspolymerisation ist eine Methode, bei der nanostrukturierte Hybridmaterialien aus nur einem molekularen Precursor hergestellt werden (vgl. Kapitel 2.3). Sie zeichnet sich dadurch aus, dass die Vorstufen für beide Komponenten eines organisch-anorganischen Hybridmaterials in einem Molekül vereint sind. Durch die Entstehung von zwei Polymeren in einem mechanistisch gekoppelten Prozess ist die Zeit für die Phasenseparation gering, wodurch sehr kleine Domänengrößen von 0.5–3 nm zugänglich sind.^[12] Durch das Verständnis der Strukturbildungsprozesse während der Zwillingspolymerisation ist es möglich, die Größe der organischen und anorganischen Domänen der Hybridmaterialien zu beeinflussen.^[13] Im Verlauf der Arbeit wird gezeigt, dass die Zwillingspolymerisation ein Beispiel des allgemeinen Konzepts der Mehrlingspolymerisation ist. Darunter wird die Synthese mehrerer Polymere ausgehend von einem Monomer in nur einem Prozessschritt verstanden.

Die Hybridmaterialien der Mehrlingspolymerisation können durch geeignete Verfahren in nanostrukturierte, hoch poröse Materialien überführt werden. Durch Pyrolyse der organischen Polymere sind Kohlenstoffmaterialien zugänglich. Wird die anorganische Komponente entfernt, entstehen poröse Kohlenstoffe mit hohen spezifischen Oberflächen von zum Teil deutlich über 1000 m² g⁻¹.^[14] Die Größe der Poren ist dabei abhängig von den Domänengrößen der im Hybridmaterial enthaltenen anorganischen Domänen.^[13] Ebenso kann durch Oxidation in Luftatmosphäre die organische Komponente entfernt und ein poröses anorganisches Oxid erhalten werden. Auf diesem Weg kann Siliciumdioxid mit einer spezifischen Oberfläche von

knapp $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ hergestellt werden.^[12] Die beiden einzelnen Komponenten des Hybridmaterials können demnach als Templat für die jeweils andere angesehen werden.

1.2 Zielsetzung und Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war es, das Verständnis von der Zwillingspolymerisation zu erweitern. Dafür sollten die bekannten unterschiedlichen Prozesse klassifiziert und eine Nomenklatur sowie Definitionen für verschiedene Zwillingsmonomere und Zwillingspolymerisationsprozesse eingeführt werden. Dabei wurde ein Monomer entwickelt, das unter geeigneten Bedingungen in nur einem Prozessschritt und mit maximal einem Katalysator mehr als zwei unterschiedliche Polymere erzeugen kann. Neben der Synthese und Charakterisierung dieses Monomers stellten die Untersuchung der unterschiedlichen Polymerisationswege und deren Auswirkungen auf die Struktur der erhaltenen bi- oder ternären Hybridmaterialien einen Schwerpunkt dar.

Ein weiterer Aufgabenbereich war zu untersuchen, ob die Zwillingspolymerisation für die gezielte Modifikation verschiedenartiger Substrate geeignet ist und welchen Einfluss die jeweiligen Substrate auf den Verlauf der Polymerisation und die erhaltenen Hybridmaterialien haben. Durch eine Beschichtung können die Oberflächeneigenschaften gezielt beeinflusst werden. Dabei soll die Hybridmaterialbeschichtung, aber auch ihre Umwandlung in porösen Kohlenstoff und poröses Siliciumdioxid, untersucht werden. Die Stabilität des Substrates in den einzelnen Prozessschritten ist entscheidend für die erhaltenen Materialien. Dies ist in Abbildung 2 am Beispiel der Oberflächenzwillingspolymerisation Silicium-basierter Zwillingsmonomere und deren möglicher Nachbehandlung gezeigt.

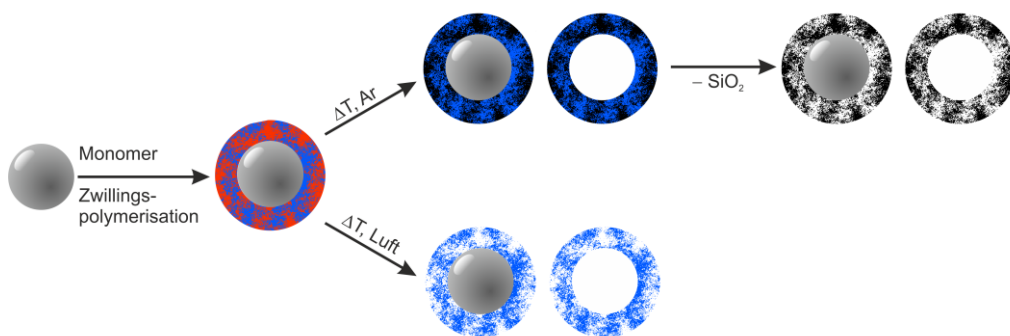


Abbildung 2. Mögliche Szenarien der Nachbehandlung der Hybridmaterialien, erhalten durch Zwillingspolymerisation gängiger, Silicium-basierter Zwillingsmonomere auf unterschiedlichen Substraten.

Eine Aufgabe bestand zudem darin, die Zwillingspolymerisation an Oberflächen für die Synthese poröser Kohlenstoffmaterialien zu untersuchen. Dabei sollte ein besonderer Fokus auf die Kombination von porösem, amorphem Kohlenstoff mit Graphit, Graphen und Kohlenstoffnanoröhrchen gelegt werden. Die erhaltenen Materialien sollten auf ihr Potential in der Anwendung in Lithium-Schwefel-Akkumulatoren untersucht werden.

2 Theoretische Grundlagen

Im Folgenden werden zunächst einige Begriffe definiert, die für die Diskussion der Zwillingspolymerisation notwendig sind. Danach wird die Zwillingspolymerisation anhand ausgewählter Beispiele vorgestellt und verschiedene Definitionen erläutert, die für unterschiedliche Monomerarten und Polymerisationsprozesse getroffen wurden. Im Anschluss wird das Anwendungspotential von gezielt synthetisierten Kohlenstoffmaterialien in Energiespeichern diskutiert und in diesem Zusammenhang der Stand der Forschung bei Kohlenstoffen aus der Zwillingspolymerisation dargelegt.

2.1 Hybrid- und Kompositmaterialien

Die beiden Begriffe „Hybridmaterial“ und „Kompositmaterial“ werden in der Literatur zum Teil unterschiedlich verwendet. Laut IUPAC wird als „Komposit“ ein Material bezeichnet, das aus verschiedenen nicht gasförmigen Domänen besteht, wovon mindestens eine Komponente eine kontinuierliche Phase bildet.^[15] Es wird oft von einem Kompositmaterial gesprochen, wenn eine der Komponenten in die andere eingebracht wird.^[7] Unter einem Hybridmaterial wird gemäß IUPAC eine innige Mischung von anorganischen und/oder organischen Komponenten verstanden, wobei Domänengrößen kleiner als 1 µm vorliegen müssen.^[15] Meistens wird ein Material als Hybridmaterial bezeichnet, welches aus mindestens einer organischen und mindestens einer anorganischen Phase besteht.^[7] Abgeleitet davon wird in der hier vorliegenden Arbeit ein Material, das aus mindestens je einem organischen und einem anorganischen Polymer besteht, als Hybridmaterial bezeichnet. Wird die organische Komponente durch Pyrolyse in Kohlenstoff – und damit eine weitere anorganische Komponente – umgewandelt, so wird von einem Kompositmaterial gesprochen.

Für Hybridmaterialien haben sich zwei Klassifizierungen etabliert, die beschreiben wie die beiden verschiedenen Phasen vorliegen und miteinander wechselwirken. Von Sanchez und Ribot werden zwei Arten von Hybridmaterialien unterschieden. Als Klasse I-Hybridmaterialien werden Materialien bezeichnet, bei denen organische Moleküle, eine oligomere oder eine polymere Komponente mit niedriger molarer Masse in eine anorganische Matrix eingebettet sind. Bei Klasse II-Hybridmaterialien existieren kovalente oder ionische Bindungen zwischen den beiden Komponenten.^[16] Eine Unterscheidung in drei Typen, die sich zum Teil auch an den Synthesebedingungen orientiert, wurde von Mackenzie getroffen.^[17] Als Typ A werden danach Hybridmaterialien bezeichnet, bei denen eine Komponente während der Synthese der anderen Komponente eingeschlossen wird. Ein mit einer organischen Substanz imprägniertes poröses Oxid wird als Typ B-Hybridmaterial klassifiziert. Wenn eine chemische Bindung zwischen beiden Bestandteilen vorhanden ist, handelt es sich um ein Typ C-Hybridmaterial.^[17]

2.2 Synthese von organisch-anorganischen Hybridmaterialien

Für die Synthese von nanostrukturierten, organisch-anorganischen Hybridmaterialien, die aus zwei polymeren Komponenten bestehen, haben sich verschiedene Synthesestrategien etabliert. Diese lassen sich in drei Gruppen einteilen. Zum einen können zwei fertige Komponenten miteinander vermischt werden, wie es für die Typ B-Hybridmaterialien von Mackenzie beschrieben ist. Weiterhin kann eine Komponente in Gegenwart einer zweiten, fertigen Komponente erzeugt werden. Beispielsweise kann ein Füllstoff in einem bestehenden Polymer erzeugt oder das Polymer in Gegenwart eines dispergierten Füllstoffes synthetisiert werden. Dies wird auch als *in-situ* Kompositsynthese bezeichnet.^[15] Eine dritte Möglichkeit beruht auf der gleichzeitigen Erzeugung beider Phasen. Da sich die vorliegende Arbeit auf diese Möglichkeit bezieht, wird im Folgenden näher darauf eingegangen.

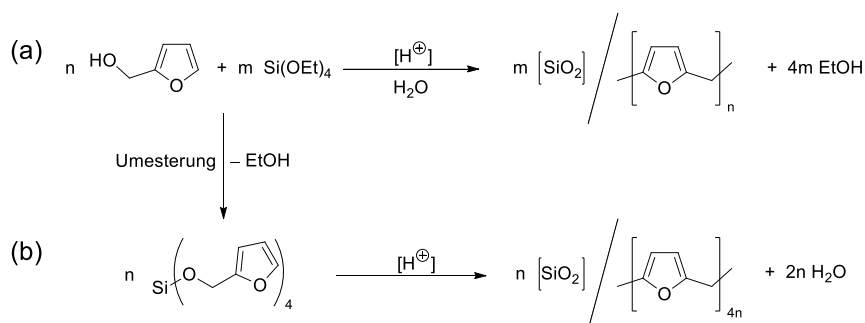
Die gleichzeitige Synthese beider Komponenten eines organisch-anorganischen Hybridmaterials kann durch simultane Polymerisation eines anorganischen und eines organischen Monomers realisiert werden. Alternativ kann ein Monomer eingesetzt werden, in welchem die Precursoren für die organische und die anorganische Komponente enthalten sind. Solche Monomere werden auch als heterobifunktionelle Monomere bezeichnet. Durch die simultane Polymerisation zweier Monomere können die Verhältnisse der beiden Phasen im Hybridmaterial leicht durch das verwendete Eduktverhältnis eingestellt werden. Allerdings müssen die Reaktionsgeschwindigkeiten beider Polymerisationsprozesse im gleichen Bereich liegen und es muss auf eine sehr gute Durchmischung geachtet werden, um eine Phasenseparation zu minimieren.

Für die Polymerisation der anorganischen Komponente wird oftmals der Sol-Gel-Prozess genutzt.^[8,9] Dabei wird ein anorganischer Precursor mit einer co-Komponente umgesetzt. Häufig werden dafür Metallhalogenide oder -alkoxide und Wasser oder Alkohole eingesetzt. Das organische Monomer – und gegebenenfalls die Katalysatoren für die Polymerisationen – müssen sich in diesem Reaktionsgemisch lösen. Die beiden Polymerisationen dürfen sich nicht gegenseitig stören und müssen auch durch die anderen Komponenten des Reaktionsgemisches ungehindert bleiben. Eine direkte Bindung zwischen beiden Monomerbausteinen trägt zu einer Reduktion der Phasenseparation bei, legt aber das Verhältnis beider Komponenten fest. Von besonderem Interesse ist dabei, wie die beiden Teile eines solchen Monomers polymerisiert werden. Ellsworth und Novak berichteten über Systeme, bei denen zwei verschiedene Katalysatoren eingesetzt werden, um zwei Fragmente eines heterobifunktionellen Monomers zu zwei Polymeren umzusetzen.^[18,19] Die beiden Polymerisationen können dabei entweder gleichzeitig oder nacheinander durchgeführt werden. Wird nur ein Katalysator für die Polymerisation beider Fragmente benötigt und diese laufen mechanistisch gekoppelt ab, so wird von einer Zwillingspolymerisation gesprochen.^[10] Darauf soll in Kapitel

2.3 näher eingegangen werden. Dieses Verfahren ermöglicht die zeitgleiche Erzeugung der beiden Komponenten, wodurch Hybridmaterialien mit Strukturdomänen im Bereich weniger Nanometer zugänglich sind.^[12]

2.3 Die Zwillingspolymerisation

Die Zwillingspolymerisation ist ein Syntheseverfahren zur Herstellung von organisch-anorganischen Hybridmaterialien. Ausgehend von einem speziellen Monomer werden durch maximal einen Katalysator auf derselben Zeitskala und mechanistisch gekoppelt zwei Polymere gebildet.^[10] Die theoretischen Grundlagen und Definitionen verschiedener Prozesse und Monomere der Zwillingspolymerisation wurden in dem Übersichtsartikel „*Twin Polymerization – a New Principle for Hybrid Material Synthesis*“ zusammengefasst und in der Zeitschrift *Macromolecular Rapid Communications* veröffentlicht.^[11] Die Zwillingspolymerisation stellt eine Weiterentwicklung der simultanen Polymerisation zweier verschiedener Monomere dar. Ausgehend von Arbeiten zur Hybridmaterialsynthese durch die Polymerisationen von Tetraethoxysilan und Furfurylalkohol (Schema 1a)^[20] wurde durch eine Umesterung von Tetraethoxysilan mit Furfurylalkohol ein Monomer entwickelt, welches die Monomerbausteine für beide Polymere in einem Molekül vereint (Schema 1b).^[10] Die ursprüngliche Bezeichnung für diesen Monomertyp war der Begriff „Muttermonomer“, wobei sich jedoch später die Bezeichnung „Zwillingsmonomer“ etabliert hat.



Schema 1. Simultane Polymerisation von Furfurylalkohol und Tetraethoxysilan (a) und Zwillingspolymerisation von Tetrafurfuryloxysilan (b). Das Zwillingsmonomer kann durch Umesterung von Tetraethoxysilan mit Furfurylalkohol erhalten werden. Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[11], Copyright 2015, John Wiley and Sons.

Durch die Polymerisation eines Zwillingsmonomers ergeben sich einige Vorteile gegenüber der simultanen Polymerisation der beiden unabhängigen Komponenten, wodurch der Aufwand der Zwillingsmonomersynthese gerechtfertigt wird. Zum einen wird keine co-Komponente wie Wasser für die anorganische Polymerisation – den Sol-Gel Prozess – benötigt. Zum anderen entfällt das Mischen der beiden Monomere in einem geeigneten Lösungsmittel. Die Zwillingspolymerisation von Tetrafurfuryloxysilan kann beispielsweise in Substanz oder als Fällungspolymerisation aus geeigneten Lösungsmitteln durchgeführt werden. Da die Bildung des

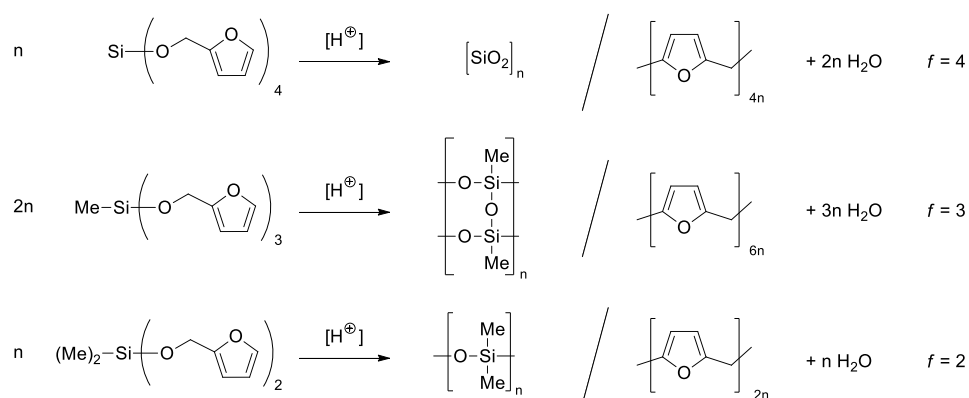
Siliciumdioxids und des Polyfurfurylalkoholes mechanistisch gekoppelt sind, laufen sie in einem ähnlichen Zeitfenster ab. Somit müssen die Polymerisationsgeschwindigkeiten beider Komponenten des Hybridmaterials nicht aufeinander abgestimmt werden.

Durch Verallgemeinerung des am Tetrafurfuryloxysilan gezeigten Konzeptes ließen und lassen sich verschiedene Zwillingsmonomere gezielt konstruieren und synthetisieren. Im Folgenden soll dabei das molekulare Baukastenprinzip am Beispiel von organisch-anorganischen Zwillingsmonomeren der allgemeinen Zusammensetzung $A-(C)_m$ erklärt werden.

2.4 Zusammensetzung von Zwillingsmonomeren

Zwillingsmonomere sind aus unterschiedlichen Bausteinen, meist einem organischen und einem anorganischen, aufgebaut. Diese können verschieden miteinander kombiniert werden, um das gewünschte Hybridmaterial zu erhalten. Von großer Bedeutung für die Größe der zu erzielenden Nanodomänen ist dabei neben der Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Polymerisationen die Funktionalität der einzelnen Monomerfragmente. Je höher diese Funktionalität ist, umso schneller ist bei ähnlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der Gelpunkt erreicht. Darunter wird der Punkt verstanden, an dem es zu einer beginnenden Netzworkebildung kommt, die mit einem sehr starken Anstieg der Viskosität bis ins Unendliche einhergeht.^[15] Durch diese Netzworkebildung wird die Phasenseparation unterdrückt, was zu geringeren Domänengrößen beider Phasen bei schnellerem Erreichen des Gelpunktes führt.

Die Variabilität in Bezug auf die Funktionalität lässt sich gut am Beispiel von Zwillingsmonomeren mit unterschiedlicher Anzahl an Furfurylalkohol- und Methylsubstituenten am zentralen Siliciumatom und damit einer unterschiedlichen Funktionalität f des anorganischen Bausteines erklären (siehe Schema 2).



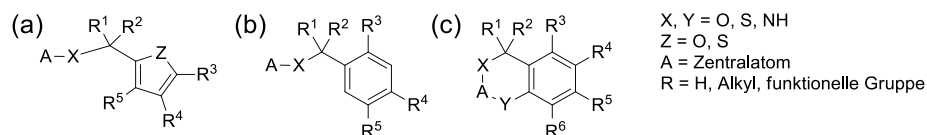
Schema 2. Beispiele der kationischen Polymerisation von Zwillingsmonomeren mit unterschiedlicher anorganischer Funktionalität f .^[11,21,22] Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[11], Copyright 2015, John Wiley and Sons.

Für die Eigenschaften des Hybridmaterials müssen beide Polymere und damit die Reaktivität sowie die Funktionalität beider Fragmente und deren Verhältnis zueinander berücksichtigt werden, was eine allgemeine Beschreibung der Funktionalität eines Zwillingsmonomers im Zwillingspolymerisationsprozess schwierig macht. Qualitative Aussagen lassen sich jedoch basierend auf der Funktionalität der Einzelkomponenten treffen. Dies wird aus den Ergebnissen zur Zwillingspolymerisation von Tetrafurfuryloxysilan, Methyltrifurfuryloxysilan und Dimethyldifurfuryloxysilan deutlich. Da die Si–C-Bindung unter den gewählten Reaktionsbedingungen stabil ist, wird durch die Zunahme der am Silicium gebundenen Methylgruppen die Funktionalität der anorganischen Einheit verringert. Während die Funktionalität der organischen Komponente unverändert bleibt und in allen Fällen Polyfurfurylalkohol als organisches Polymer erhalten wird, variiert die molekulare Struktur der erhaltenen anorganischen Komponente. Die Polymerisation von Tetrafurfuryloxysilan ergibt Siliciumdioxid, die Polymerisation von Methyltrifurfuryloxysilan ein vernetztes oder multizyklisches Polymethylsilsesquioxan und die Polymerisation von Dimethyldifurfuryloxysilan ein lineares oder cyclisches Polydimethylsiloxan.

Doch nicht nur auf die molekulare Struktur des Produktes hat die Funktionalität einen Einfluss. Während durch die Polymerisation der Zwillingsmonomere Tetrafurfuryloxysilan und Methyltrifurfuryloxysilan Hybridmaterialien erhalten werden,^[10,21] findet bei der Polymerisation von Dimethyldifurfuryloxysilan eine Phasenseparation statt.^[10] Dies ist ein Hinweis darauf, dass der Gelpunkt mit höherer Funktionalität ($f > 2$) eher erreicht ist und damit die Phasenseparation unterdrückt wird. Hinzu kommt, dass die entstehenden Produkte mit höherem Vernetzungsgrad auch höhere Glasübergangstemperaturen aufweisen, die ebenfalls der Phasenseparation entgegenwirken. Trimethylfurfuryloxysilan als ein weiteres Monomer in dieser Reihe hat eine anorganischen Funktionalität von $f = 1$.^[21,22] Da bei dessen Polymerisation neben Polyfurfurylalkohol jedoch kein weiteres Polymer, sondern nur das Dimer Hexamethyldisiloxan als anorganische Komponente gebildet wird, handelt es sich dabei nicht um ein Zwillingsmonomer. Diese Betrachtungen zur Funktionalität lassen sich auch auf Zwillingsmonomere mit verschiedenen Zentralatomen übertragen. Bisher wurden Monomere auf Basis von Silicium,^[10,12,13,21,23–27] Bor,^[24] Titan,^[28–30] Zinn,^[31–33] Germanium,^[34–36] Hafnium^[37] und Zirkonium^[37] synthetisiert.

Für die organischen Fragmente gelten ähnliche Überlegungen zur Funktionalität. Bisher wurden elektronenreiche Furfuryl-, Benzyl- und Salicylalkoholderivate sowie die dazu analogen Schwefel-^[30,31,36,38] oder Stickstoffverbindungen^[39,40] genutzt (siehe Schema 3). Dabei lässt sich nicht nur die Funktionalität, sondern auch die Reaktivität der organischen Bausteine durch die Einführung von funktionellen Gruppen R gezielt variieren.^[23] Neben Substituenten, welche die Reaktivität oder Funktionalität der organischen Fragmente bei der Polymerisation

direkt beeinflussen, sind für die Substituenten R auch funktionelle Gruppen denkbar, die eine gezielte Folgereaktion am Monomer oder am erhaltenen Hybridmaterial ermöglichen.

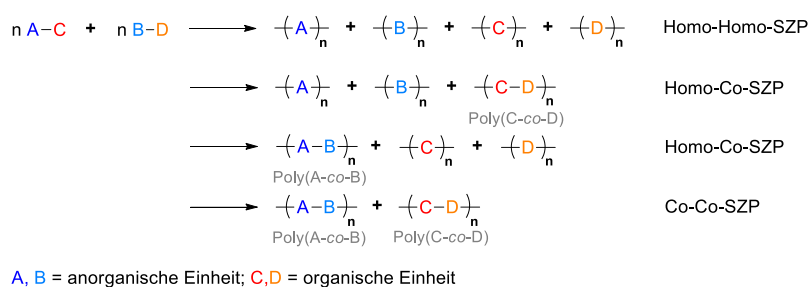


Schema 3. Struktureinheiten der organischen Fragmente von Zwillingsmonomeren basierend auf Furfurylalkohol- (a), Benzylalkohol- (b) oder Salicylalkoholderivaten (c) sowie deren analogen Schwefel- oder Stickstoffverbindungen. Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[11], Copyright 2015, John Wiley and Sons.

Die Elemente X und Y aus Schema 3 stellen die Bindeglieder zwischen beiden Monomerfragmenten dar und sind auch entscheidend dafür, welche polymeren Verbindungen des Zentralatoms erhalten werden. Je nach Kombination der unterschiedlichen Bausteine lassen sich verschiedene Arten von Zwillingsmonomeren herstellen, worauf in Kapitel 2.6 näher eingegangen werden soll.

2.5 Die simultane Zwillingspolymerisation

Bei der simultanen Zwillingspolymerisation (SZP) handelt es sich um die gleichzeitige Polymerisation von zwei oder mehreren Zwillingsmonomeren. Die Monomerfragmente können dabei auf unterschiedliche Art miteinander reagieren. Ausgehend von der Annahme, dass organische nur mit anderen organischen Fragmenten und anorganische nur mit weiteren anorganischen Bausteinen reagieren, ergeben sich für die simultane Zwillingspolymerisation zweier Zwillingsmonomere mit unterschiedlichen Struktureinheiten vier verschiedene Szenarien (siehe Schema 4).^[38] Es können zwei Copolymere erzeugt werden, wenn sowohl die organischen als auch die anorganischen Fragmente der unterschiedlichen Monomere miteinander reagieren (Co-Co-SZP). Tritt hingegen keine Reaktion untereinander auf, so werden vier Homopolymere erhalten (Homo-Homo-SZP). Es ist auch denkbar, dass entweder nur die organischen oder nur die anorganischen Bausteine miteinander reagieren. Dabei werden zwei Homopolymere und ein Copolymer erhalten (Homo-Co-SZP).



Schema 4. Schematische Darstellung der möglichen Szenarien der simultanen Zwillingspolymerisation zweier Monomere mit unterschiedlichen Struktureinheiten. Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[38] Copyright 2012, John Wiley and Sons.

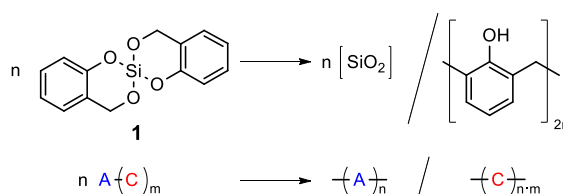
In den vergangenen Jahren konnte gezeigt werden, dass durch die simultane Zwillingspolymerisation die Größe der Nanodomänen im Hybridmaterial variiert werden kann.^[13,41] Weiterhin wird dadurch der Zugang zu einer vielfältigen Variation der Zusammensetzung des Hybridmaterials ermöglicht.

2.6 Arten von Zwillingsmonomeren und Zwillingspolymerisationsprozessen

Nach der Entdeckung der Zwillingspolymerisation wurden eine Reihe verschiedener Monomertypen entwickelt und im Hinblick auf deren unterschiedliche Reaktivität und der erhaltenen Produkte untersucht. Diese können in verschiedenen Gruppen zusammengefasst werden und sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.^[11]

2.6.1 Ideale Zwillingsmonomere und ideale Zwillingspolymerisation

Als ideale Zwillingsmonomere werden Monomere bezeichnet, bei deren Polymerisation in einem Prozessschritt unter Nutzung maximal eines Katalysators zwei Polymere ohne die Bildung von Nebenprodukten erhalten werden (Schema 5). Die ideale Zwillingspolymerisation des spirobicyclischen Monomers 2,2'-Spirobi[4*H*-1,3,2-benzodioxasilin] (Monomer **1**) liefert in einer Ringöffnungspolymerisation ein Hybridmaterial aus Phenolharz und Siliciumdioxid.

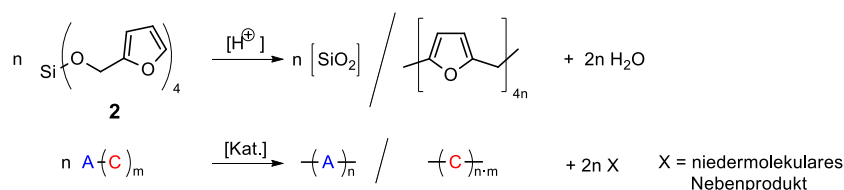


Schema 5. Ideale Zwillingspolymerisation des Monomers 2,2'-Spirobi[4*H*-1,3,2-benzodioxasilin]^[12] und schematische Beschreibung. Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[11], Copyright 2015, John Wiley and Sons.

Wasser tritt in der Bruttoreaktionsgleichung nicht auf und kann nur intermediär gebildet werden.^[42] Dies verringert die Möglichkeit zur Hydrolyse des Monomers während der Polymerisation. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Hydrolyse des 1,3,2-Dioxasilin-Ringes des strukturell ähnlichen Monomers 2,2-Dimethyl-4*H*-1,3,2-benzodioxasilin bei Kontakt mit Luft mit einer relativen Feuchtigkeit von $40 \pm 10 \%$ auch nach drei Tagen nur sehr gering ausgeprägt ist.^[43] Dies hat zusammen mit den vielseitigen Polymerisationsbedingungen und möglichen Katalysatoren der Polymerisation^[12,14,44] dazu geführt, dass das Monomer 2,2'-Spirobi[4*H*-1,3,2-benzodioxasilin] und dessen ideale Zwillingspolymerisation auch zum Untersuchungsgegenstand von mehreren theoretischen Arbeiten^[42,45,46] geworden sind.

2.6.2 Kondensationszwillingsmonomere und Kondensationszwillingspolymerisation

Die ersten veröffentlichten Zwillingsmonomere können als Kondensationszwillingsmonomere bezeichnet werden. Während ihrer Polymerisation wird aus einem Monomer in einem Prozessschritt neben zwei Polymeren auch ein niedermolekulares Nebenprodukt gebildet (Schema 6). Die Polymerisation dieser Monomere wird als Kondensationszwillingspolymerisation bezeichnet.^[11] Während der Polymerisation des Kondensationszwillingsmonomeres Tetrafurfuryloxysilan (Monomer **2**) zu einem Hybridmaterial, bestehend aus Polyfurfurylalkohol und Siliciumdioxid, wird Wasser frei.

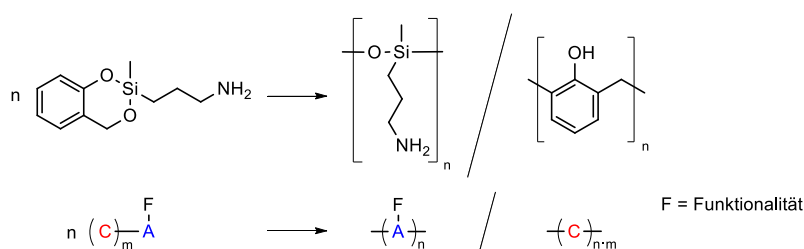


Schema 6. Kondensationszwillingspolymerisation des Monomers Tetrafurfuryloxysilan^[10] und schematische Beschreibung. Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[11], Copyright 2015, John Wiley and Sons.

Da eine Hydrolyse des Monomers durch das gebildete Wasser nicht ausgeschlossen werden kann, wurden später Monomere entwickelt, bei denen kein Nebenprodukt entsteht (siehe Kapitel 2.6.1).

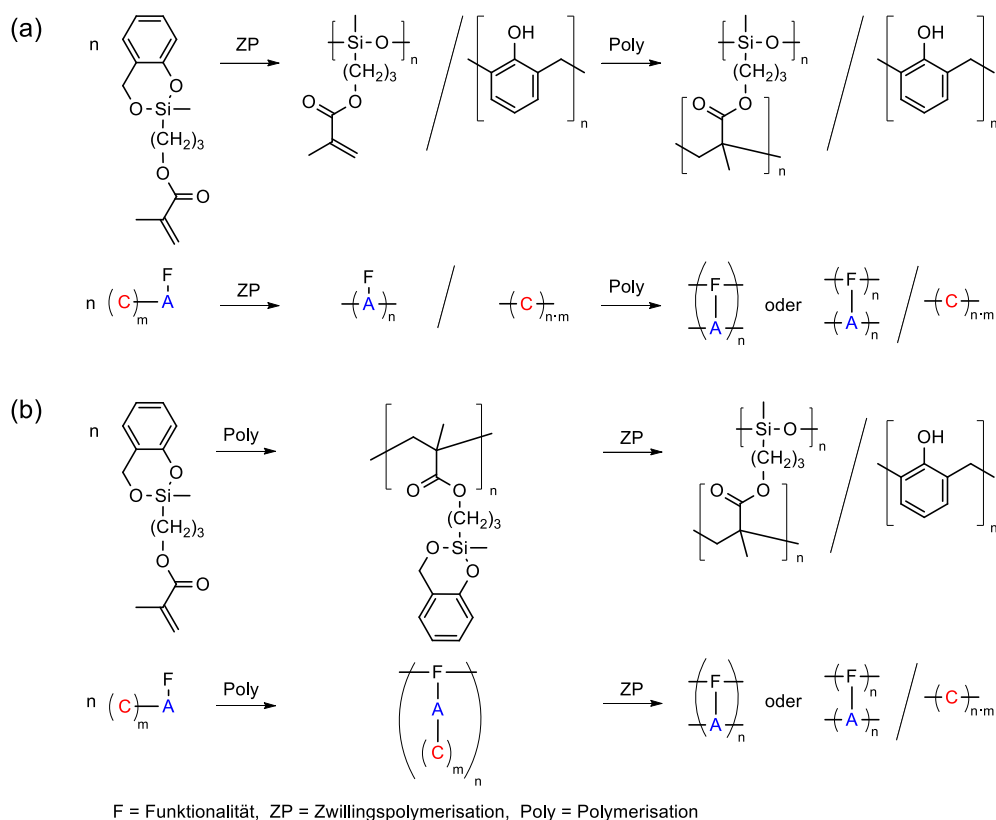
2.6.3 Funktionale Zwillingsmonomere

Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, können sowohl an den organischen als auch an den anorganischen Fragmenten des Zwillingsmonomers funktionelle Gruppen eingeführt werden. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die funktionelle Gruppe die Zwillingspolymerisation nicht behindert. Einige Zwillingsmonomere mit funktionellen Gruppen an der organischen Einheit wurden daher hinsichtlich ihrer Reaktivität verglichen.^[23] Heteromultifunktionelle Monomere, die zur Zwillingspolymerisation befähigt sind, werden als funktionale Zwillingsmonomere bezeichnet. Wird eine Zwillingspolymerisation mit diesen Monomeren durchgeführt, so werden zwei Makromoleküle erhalten von, denen eines ein funktionelles Polymer ist (Schema 7).^[11]



Schema 7. Ideale Zwillingspolymerisation des Monomers 2-(3-Amino-*n*-propyl)-2-methyl-4*H*-1,3,2-benzodioxasilin^[25] und schematische Beschreibung. Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[11], Copyright 2015, John Wiley and Sons.

Bei der Polymerisation des funktionalen Zwillingsmonomers 2-(3-Amino-*n*-propyl)-2-methyl-4*H*-1,3,2-benzodioxasilin (Schema 7) handelt es sich um eine ideale Zwillingspolymerisation, da keine niedermolekularen Nebenprodukte gebildet werden. Es sind aber auch funktionale Zwillingsmonomere denkbar, die in einer Kondensationszwillingspolymerisation polymerisiert werden. Ein Spezialfall tritt auf, wenn die funktionelle Gruppe eine polymerisierbare Einheit darstellt. Dabei soll hier nur der Fall betrachtet werden, in dem die zusätzliche polymerisierbare Gruppe unabhängig von der Zwillingspolymerisation polymerisiert werden kann. Wird hierbei zuerst die Zwillingspolymerisation durchgeführt, so wird ein Hybridmaterial erhalten, dessen eine Komponente ein Präpolymer ist (siehe Schema 8a).



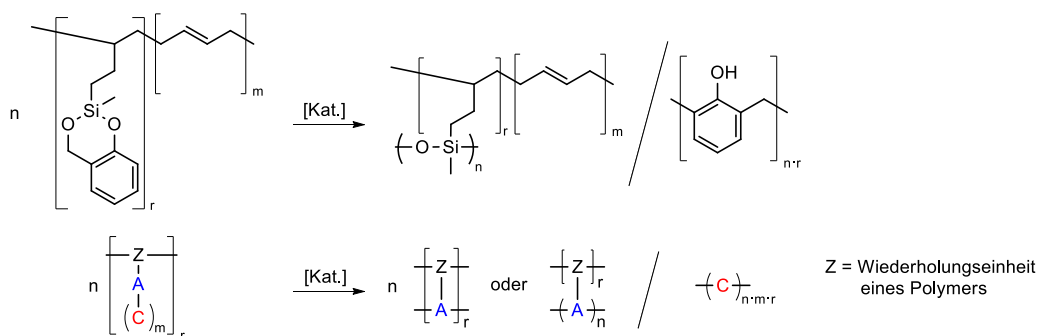
Schema 8. Schematische Darstellung der theoretischen Reaktionsmöglichkeiten eines funktionalen Zwillingsmonomers, dessen funktionelle Gruppe unabhängig von der Zwillingspolymerisation polymerisiert werden kann.^[27,47]

Wenn zuerst eine Gruppe polymerisiert wird und im Anschluss noch zwei funktionelle Gruppen zur Verfügung stehen, die in einer Zwillingspolymerisation umgesetzt werden können, so wird ein Zwillingspräpolymer gebildet (siehe Schema 8b, vgl. Kapitel 2.6.4). Wird die jeweilig andere Polymerisationsart in einem zweiten Schritt durchgeführt, entsteht formal dasselbe Hybridmaterial, bestehend aus einem Homopolymer und einem Copolymer. Ebenso ist es möglich die Zwillingspolymerisation simultan zur Polymerisation der funktionellen Gruppe durchzuführen.^[27]

Ist die funktionelle Gruppe selbst ein Polymer, wird von einem Zwillingsmakromonomer gesprochen (siehe Kapitel 2.6.5).

2.6.4 Zwillingspräpolymere

Unter einem Zwillingspräpolymer wird ein Oligomer oder Makromolekül verstanden, welches durch reaktive Seitengruppen in einer Zwillingspolymerisation oder einer simultanen Zwillingspolymerisation umgesetzt werden kann. Dabei beteiligt sich jedes Molekül mit mindestens einer Monomereinheit an einem oder mehreren Strängen des finalen Makromoleküls (siehe Schema 9). Solche Zwillingspräpolymere können durch polymeranaloge Reaktionen^[48] oder wie in Schema 8b beschrieben durch die Polymerisation oder Copolymerisation der funktionellen Gruppe eines funktionalen Zwillingsmonomers erzeugt werden.^[27] Das in Schema 9 dargestellte Zwillingspräpolymer konnte durch Hydrosilylierung von Polybutadien mit 2-Methyl-4*H*-1,3,2-benzodioxasilin hergestellt werden. Aufgrund des niedrigen erreichten Funktionalisierungsgrades wurde das Zwillingspräpolymer in einer simultanen Zwillingspolymerisation mit 2,2'-Spirobi[4*H*-1,3,2-benzodioxasilin] umgesetzt.^[48] Für ein leichteres Verständnis wird in der Reaktionsgleichung nur die Zwillingspolymerisation des Zwillingspräpolymers gezeigt.

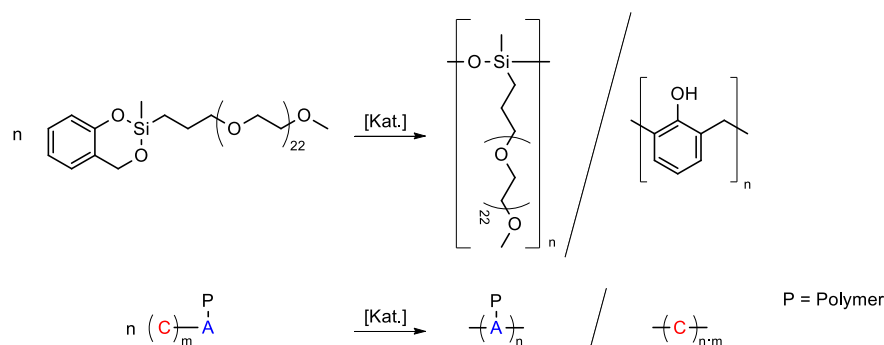


Schema 9. Ideale Zwillingspolymerisation eines Zwillingspräpolymers und schematische Beschreibung der Reaktion und möglicher gebildeter Polymernetzwerke.^[11,48]

Die Verknüpfung der zwillingspolymerisierbaren Einheit mit dem Polymer erfolgt in dem gezeigten Beispiel über das anorganische Fragment des Zwillingsmonomers. Die Anbindung eines Zwillingsmonomers über den organischen Baustein an ein bestehendes Polymer oder Oligomer ist ebenso denkbar. Für die Verknüpfungsmuster der entstehenden Polymernetzwerke sind unterschiedliche Szenarien denkbar. Die anorganische Struktureinheit A kann mit anderen Einheiten A reagieren, die entweder am selben Polymerstrang gebunden sind oder eine Verknüpfung zu einem anderen Polymerstrang zur Folge haben, wodurch Leiterpolymere oder Polymernetzwerke gebildet werden können.

2.6.5 Zwillingsmakromonomere

Ein Zwillingsmakromonomer bezeichnet ein Makromolekül, welches eine Endgruppe trägt, die durch eine Zwillingspolymerisation umgesetzt werden kann (siehe Schema 10).

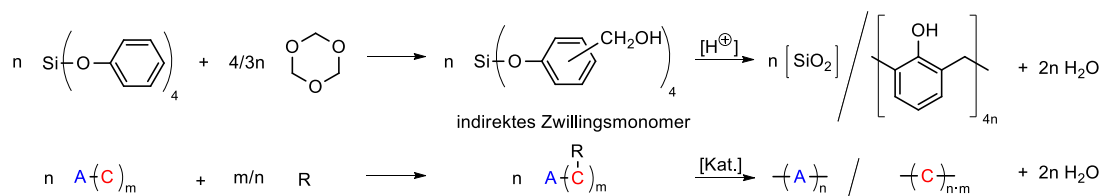


Schema 10. Ideale Zwillingspolymerisation eines Zwillingsmakromonomers und schematische Beschreibung.^[11,27,47]

Bei der Zwillingspolymerisation oder der simultanen Zwillingspolymerisation eines Zwillingsmakromonomers werden daher zwei Polymere erhalten, von denen eines ein Kammpolymer oder ein Pfropfcopolymer ist. Wie in den vorangegangenen Beispielen wird hier nur die Verknüpfung des Zwillingsmonomer-Fragmentes über den anorganischen Baustein gezeigt. Eine Anbindung über das organische Fragment ist ebenso möglich.

2.6.6 Defizit-Zwillingsmonomere und scheinbare Zwillingspolymerisation

Bestimmte Monomere sind nicht zu einer Zwillingspolymerisation fähig, können aber durch Reaktion mit einer co-Komponente in indirekte oder hypothetische Zwillingsmonomere (s. u.) überführt werden, welche dann in einer Zwillingspolymerisation reagieren können. Da die beiden Polymere nicht ausgehend von einem isolierten Monomer erhalten werden, kann die Polymerisation nicht als Zwillingspolymerisation im engeren Sinne bezeichnet werden. Die Monomere werden daher als „Defizit-Zwillingsmonomere“ bezeichnet. Durch die sauer katalysierte Reaktion von Tetraphenoxysilan mit 1,3,5-Trioxan können Hybridmaterialien aus Phenolharz und Siliciumdioxid erhalten werden (siehe Schema 11).^[49] Die Tatsache, dass diese Produkte eine ähnliche Nanostrukturierung wie die Hybridmaterialien aus der idealen Zwillingspolymerisation von 2,2'-Spirobi[4*H*-1,3,2-benzodioxasilin] aufweisen, legt den Schluss nahe, dass die grundlegenden Prozesse der simultanen Bildung zweier Polymere ausgehen von einem Monomer ähnlich sind.

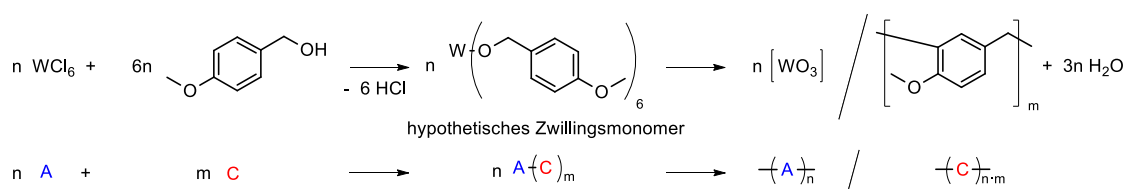


Schema 11. Scheinbare Zwillingspolymerisation von Tetraphenoxysilan mit 1,3,5-Trioxan^[50] und schematische Beschreibung. Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[11], Copyright 2015, John Wiley and Sons.

Da das intermediär gebildete, indirekte Monomer nicht isoliert wird, wurde der Begriff „scheinbare Zwillingspolymerisation“ eingeführt.^[11] Ein indirektes Zwillingsmonomer kann

beispielsweise bei der Reaktion von Tetraphenoxysilan mit 1,3,5-Trioxan gebildet werden. Dieses Verfahren wurde vor allem aus Kostengründen entwickelt. Nachteilig im Vergleich zur idealen Zwillingspolymerisation von 2,2'-Spirobi[4*H*-1,3,2-benzodioxasilin] sind u.a. das Auftreten von Wasser als Nebenprodukt und die Notwendigkeit der guten Durchmischung der beiden Komponenten während der Synthese. Weiterhin lässt sich obige scheinbare Zwillingspolymerisation nur säurekatalysiert durchführen.

Mithilfe der scheinbaren Zwillingspolymerisation von hypothetischen Zwillingsmonomeren sind auch Hybridmaterialien zugänglich, die nicht durch die Synthese definierter molekularer Precursoren erhalten werden konnten.^[51] Dieser ursprünglich als „*in-situ*-Zwillingspolymerisation“ bezeichnete Prozess kann auch als nichtwässriger Sol-Gel-Prozess mit organischer Polymerisation klassifiziert werden. Im Gegensatz zu verschiedenen Sol-Gel-Verfahren, bei denen Metalloxide erhalten werden sollen,^[52] sind durch die scheinbare Zwillingspolymerisation Hybridmaterialien zugänglich (siehe Schema 12).



Schema 12. Scheinbare Zwillingspolymerisation von *p*-Methoxybenzylalkohol mit Wolframhexachlorid und schematische Beschreibung. Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[11], Copyright 2015, John Wiley and Sons.

Bemerkenswert ist bei der Reaktion von Wolframhexachlorid mit *p*-Methoxybenzylalkohol, dass das Stoffmengenverhältnis der beiden Edukte nur einen geringen Einfluss auf den Kohlenstoffgehalt des erhaltenen Hybridmaterials hat. Daraus wurde geschlossen, dass sich ein hypothetisches Zwillingsmonomer bildet, welches dann in einer scheinbaren Zwillingspolymerisation zum Hybridmaterial umgesetzt wird.

Der Einsatz verschiedener Phenolate, wie in Schema 11 gezeigt, wurde auch in der Literatur beschrieben. Schon 1922 erwähnte Leo H. Baekeland die Zugabe verschiedener Phenylester anorganischer Sauerstoffsäuren bei der Phenolharzsynthese in einem Patent. Dabei wurden Phosphate, Silikate, Borate und Molybdate angeführt.^[50] In einem weiteren Patent wurde auch auf die Reaktion von Metallphenolaten, insbesondere Zirkonium-, Wolfram-, Mangan- und Molybdänphenolaten mit Formaldehydequivalenten, eingegangen.^[53] Auch wurden verschiedene borhaltige Monomere in der Phenolharzsynthese eingesetzt.^[54–57] Es wurden jedoch keine Untersuchungen zur Strukturierung der erhaltenen Hybridmaterialien veröffentlicht. Der Fokus lag meist auf der Verbesserung der thermischen und mechanischen Eigenschaften. Auch auf das Konzept der simultanen Ausbildung interpenetrierender Netzwerke wurde in den angeführten Arbeiten nicht eingegangen.

2.7 Kohlenstoffmaterialien

Kohlenstoff ist ein sehr vielseitiges Element und kommt in unterschiedlichen Formen vor. Seit langem bekannt sind die Modifikationen Diamant und Graphit. Weitere Formen, wie Fullere, Kohlenstoffnanoröhren, Graphen oder sogenannter „graphitischer Kohlenstoff“ (siehe Abbildung 3), lassen sich in verschiedenen Verfahren erzeugen. Durch die Laserbestrahlung von Graphit konnte das C_{60} -Fulleren erstmals hergestellt werden.^[58] Die Synthese größerer Mengen gelang durch Graphitverdampfung im elektrischen Lichtbogen.^[59] Mit beiden Verfahren können auch Kohlenstoffnanoröhren (CNTs), die 1991 entdeckt wurden, hergestellt werden.^[60] CNTs werden u.a. durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) an geeigneten Katalysatoren hergestellt.^[61,62]

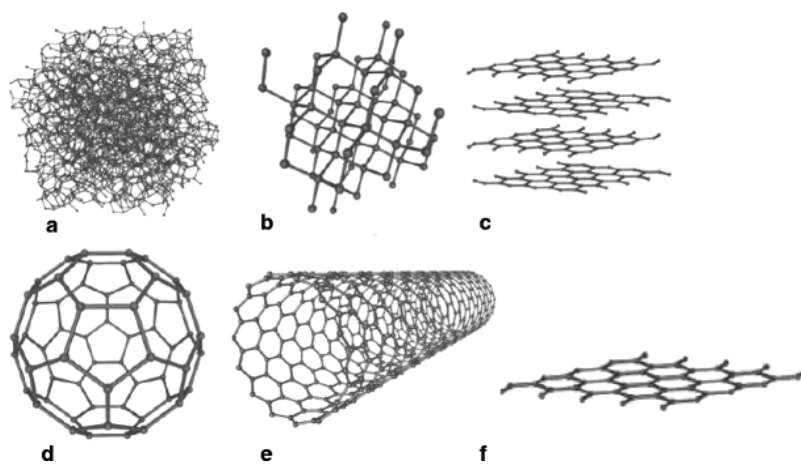


Abbildung 3. Darstellung der Struktur verschiedener Kohlenstoffmodifikationen: **a** amorpher Kohlenstoff, **b** Diamant, **c** Graphit, **d** Fulleren, **e** Kohlenstoffnanoröhren, **f** Graphen. Entnommen mit Erlaubnis aus ^[63], Copyright 2011, Springer.

Verglichen damit, lässt sich das zweidimensionale Graphen einfach herstellen. Nach der Beschreibung der Synthese durch mechanisches Abblättern von einzelnen Schichten von Graphit^[64] kam es zu intensiver Forschung zu Graphen. Einer der vielversprechendsten Ansätze zur Synthese größerer Mengen ist die Reduktion von Graphenoxid. Erste Arbeiten dazu wurden schon 1859^[65] durchgeführt und in detaillierteren Studien wurden 1962 sehr dünne Kohlenstoffschichten aus einer oder wenigen Lagen des Graphitgitters beschrieben.^[66,67] Diese erreichten sehr hohe spezifische Oberflächen von bis zu $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, woraus auf eine gemittelte Schichtdicke von zwei bis drei Graphenschichten geschlossen wurde.^[67] Hohe spezifische Oberflächen können auch von graphitischen Kohlenstoffen erreicht werden. Darunter werden eine Reihe verschiedener Materialien wie beispielsweise Ruß, Koks oder Aktivkohle zusammengefasst. Sie sind aus mikrokristallinen und amorphen Bereichen zusammengesetzt und unterscheiden sich vor allem in deren Größen sowie in der Anordnung der Graphenschichten. In wenig kristallinen, graphitischen Kohlenstoffen sind diese abweichend von der Schichtfolge im Graphit zueinander verdreht oder verschoben.^[68] Aufgrund der zum Teil einfachen und skalierbaren Synthesen und des Zusammenhangs mit

den Hybridmaterialien der Zwillingspolymerisation, deren organische Polymere gute Kohlenstoffprecursoren sind, soll bei der Beschreibung poröser Kohlenstoffe besonders auf die Synthese von porösen graphitischen Kohlenstoffmaterialien eingegangen werden.

2.7.1 Nanoporöse Kohlenstoffmaterialien

Graphitische Kohlenstoffe können durch Pyrolyse organischer Vorstufen erhalten werden. Als Vorstufen kommen dabei unter anderem Pech,^[69] organische Polymere wie beispielsweise Phenolharze,^[70] Polyfurfurylalkohol,^[70] Polyacrylnitril^[71] oder Biomasse^[72,73] zum Einsatz. Dabei wird für die Erzeugung von graphitischem Kohlenstoff aus Biomasse auch die hydrothermale Carbonisierung verwendet, wobei die Biomasse in wässrigem Medium unter Druck bei milden Temperaturen umgesetzt wird.^[73–75] Eine Porosität kann entweder durch physikalische oder chemische Aktivierung oder durch die Verwendung von Templaten während der Synthese erzeugt werden. Dabei werden solche Materialien als nanoporös bezeichnet, deren Poren kleiner 100 nm sind. Laut IUPAC wird nach dem Porendurchmesser zwischen Mikro- (<2 nm), Meso- (2–50 nm) und Makroporen (>50 nm) unterschieden.^[76]

Da graphitische Kohlenstoffe durch Pyrolyse formstabiler, organischer Ausgangsstoffe hergestellt werden können, bietet sich das Potential, diese Precursoren mit gezielter Struktur zu synthetisieren oder auszuwählen und nach dem Carbonisieren maßgeschneiderte Kohlenstoffe zu erzeugen. Dafür können verschiedene Templatverfahren eingesetzt werden. Zum einen können Partikel oder poröse Materialien (harte Template) genutzt werden, die nach der Umwandlung des Precursors in Kohlenstoff wieder entfernt werden können. Dies wurde zuerst für die Polymerisation von Phenol mit Urotropin in einem Siliciumdioxidtemplat beschrieben.^[77] Später wurden hoch geordnete Template eingesetzt, wodurch die Synthese von geordneten mesoporösen Kohlenstoffen (OMC) gelang.^[78–82] Zum anderen können diese harten Template simultan mit dem Kohlenstoffprecursor erzeugt werden. Dies wurde für die simultane Polymerisation von Furfurylalkohol und Tetraethoxysilan gezeigt.^[20,83] Dabei hängt die Porosität jedoch stark von den Polymerisationsbedingungen und dem Eduktverhältnis ab.^[83] Ebenso ist es durch die Zwillingspolymerisation möglich, homogen verteilte Siliciumdioxidomänen von wenigen Nanometern Durchmesser in polymeren Kohlenstoffprecursoren, wie Polyfurfurylalkohol oder Phenolharz, zu erzeugen.^[10,12] Nach dem Carbonisieren und Entfernen dieser im Prozess gebildeten Porogene werden poröse Kohlenstoffmaterialien erhalten (siehe Kapitel 2.7.3).^[12,21] Beide beschriebenen Wege zur Erzeugung von porösem Kohlenstoff sind in Abbildung 4 schematisch dargestellt.

Bisher konnten poröse Kohlenstoffe nicht durch Selbstanordnung von Polymeren mit Tensiden und anschließendem Pyrolyseschritt erhalten werden, wie es für geordnete, mesoporöse anorganische Molekularsiebe wie MCM-41 beschrieben wurde.^[84] Als weiche Template kommen daher meist Blockcopolymere wie beispielsweise das Triblockcopolymer

Poly(ethylenoxid-block-propylenoxid-block-ethylenoxid) zusammen mit den jeweiligen Kohlenstoffprecursorpolymeren zum Einsatz, wobei sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen der Kohlenstoffprecursoren und den polaren Pyridin- oder Ethergruppen der Templatpolymere zur Strukturgebung eignen.^[85–89] Vorteilhaft gegenüber Harttemplativverfahren ist dabei vor allem, dass die Synthese der harten Template entfällt, jedoch ist der Zugang zu Poren kleiner als 3 nm durch Weichtemplatsynthese noch nicht möglich.^[90]

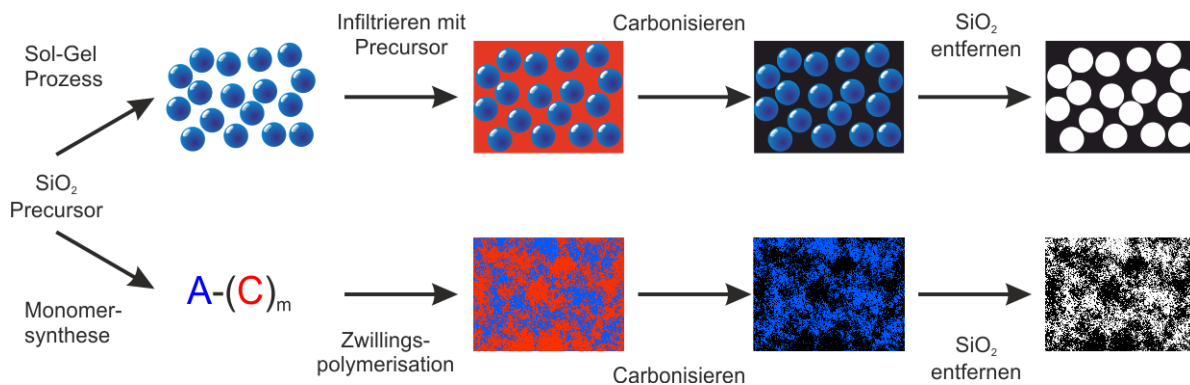


Abbildung 4. Schematische Darstellung der Synthese von porösem Kohlenstoff mithilfe von Siliciumdioxid als Poren. Das Hybridmaterial aus Siliciumdioxid und dem organischen Kohlenstoffprecursor kann durch Synthese von Siliciumdioxidpartikeln mittels Sol-Gel-Prozess und anschließender Infiltration oder mittels simultaner Erzeugung des Siliciumdioxids und des Kohlenstoffprecursors in der Zwillingspolymerisation erhalten werden.

Poröse Kohlenstoffe besitzen ein breites Anwendungspotential in Katalyse,^[91,92] bei Trennprozessen,^[93–95] sowie in der Energiespeicherung und -umwandlung.^[63,96–98] Das große Anwendungspotential ergibt sich aus der günstigen Verfügbarkeit, der mechanischen und thermischen Stabilität und der einstellbaren Porosität. Eine hohe spezifische Oberfläche bewirkt dabei im Allgemeinen eine schnellere Reaktion oder Adsorption. Die Diffusion zu den Poren kann dabei zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt werden, weshalb in mikroporösen Materialien zusätzliche Mesoporen zum Transport von Vorteil sein können.^[99] Für Anwendungen der Energiespeicherung und -umwandlung sind auch die hohe elektrochemischen Stabilität und Leitfähigkeit von großer Bedeutung.^[63]

2.7.2 Einsatz von Kohlenstoffmaterialien in der Energiespeicherung

Aufgrund der großen Bedeutung für mobile Elektronik und Elektromobilität werden derzeit verschiedene Systeme zur Energiespeicherung intensiv untersucht. Kohlenstoffmaterialien spielen dabei in vielen Fällen eine wichtige Rolle. Im Folgenden soll kurz auf die Anwendung von porösen Kohlenstoffen in Superkondensatoren und Lithium-Schwefel-Akkumulatoren eingegangen werden. Im Bereich der Superkondensatoren werden nur elektrochemische Doppelschichtkondensatoren, bei denen die elektrische Energie durch Ladungstrennung gespeichert wird, beschrieben. Pseudo- oder Redoxsuperkondensatoren zeichnen sich oft durch zusätzlich Redoxreaktionen aus, wobei häufig leitfähige Polymere oder Metalloxide als Aktivmaterialien genutzt werden. Bei Akkumulatoren wird die elektrische Energie im

elektrochemischen Potential der Elektroden gespeichert. Die dabei stattfindenden chemischen Reaktionen sind deutlich langsamer als die Ladungstrennung in Kondensatoren. Diese können daher schneller Energie aufnehmen als Akkumulatoren und haben demnach eine höhere Leistungsdichte, können jedoch weniger Energie speichern, was sich in einer geringeren Energiedichte ausdrückt. Trotz der Unterschiede zwischen beiden Energiespeichern kommen poröse Kohlenstoffe in beiden Systemen zur Anwendung.

Der schematische Aufbau eines geladenen elektrochemischen Doppelschichtkondensators ist in Abbildung 5 dargestellt. Er besteht aus zwei Elektroden, an die ein Stromabnehmer angeschlossen ist, einem Elektrolyten zwischen den beiden Elektroden und einer elektrisch isolierenden, aber ionenleitenden Separatormembran. Durch das Anlegen einer Spannung im ungeladenen Zustand kommt es zu einer Ladungstrennung und Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht. Die Speicherung der Ladung erfolgt rein elektrostatisch, ohne dass ein Ladungstransfer vom Elektrolyt auf die Elektrode oder umgekehrt stattfindet. Daher kommt es nur auf die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen zur geladenen Elektrodenoberfläche an, wodurch die Lade- und Entladevorgänge sehr schnell und auch sehr gut reproduzierbar sind. Dies spiegelt sich auch in einer sehr hohen Zyklenstabilität (teilweise über 100000 Zyklen) wider.

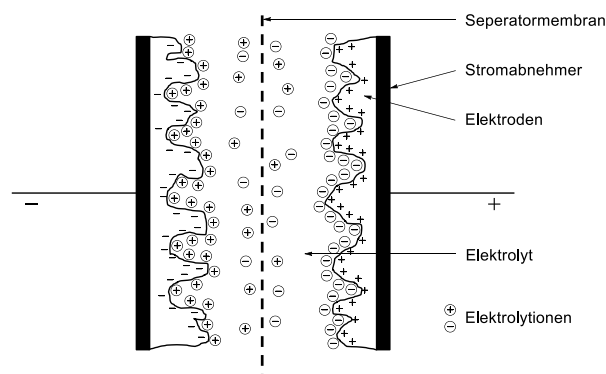
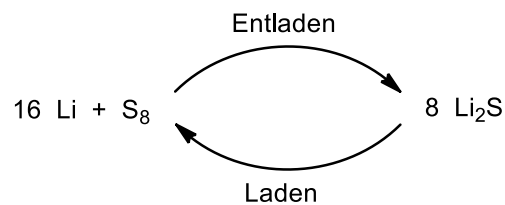


Abbildung 5. Schematische Darstellung eines geladenen Kondensators (nach^[100]).

Um eine große Menge an Energie in Doppelschichtkondensatoren zu speichern, ist neben den geringstmöglichen Diffusionslängen, der hohen Spannung (limitiert durch die Elektrolytzersetzung) und der Größe der Elektrolytionen auch die Beschaffenheit des Elektrodenmaterials von großer Bedeutung. Aktivkohle wird dabei in den meisten kommerziell erhältlichen Doppelschichtkondensatoren eingesetzt.^[98] Trotz intensiver Forschung unter Verwendung verschiedener maßgeschneiderter Kohlenstoffmaterialien konnte bisher kein linearer Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche und Kapazität erhalten werden.^[98,101] Entscheidend ist die Wechselwirkung zwischen Elektrode und Elektrolyt, welche die Adsorption von Ionen, die in Lösung eine Solvathülle tragen, an der Kohlenstoffoberfläche ermöglichen muss. Dabei finden sich widersprüchliche Angaben, ob sehr kleine Poren für

Ionen mit Solvathülle zugänglich sein müssen^[98] oder nicht.^[102,103] Piñero *et al.* beschreiben eine optimale Porengröße von 0.7 nm und 0.8 nm für wässrige bzw. organische Elektrolyten.^[102] Häufig wird auch eine bimodale Porenradienverteilung mit Mikroporen für die Adsorption und größeren Meso- oder Makroporen für den schnellen Elektrolyttransport als Optimum beschrieben.^[99,100,104]

Neben der Verwendung in Doppelschichtkondensatoren werden Kohlenstoffmaterialien in verschiedenen Lithiumakkumulatoren eingesetzt. Wie bei allen Batterien wird bei Lithium-Schwefel-Akkumulatoren die elektrische Energie beim Laden im chemischen Potential der Elektroden gespeichert. Beim Entladen findet die umgekehrte chemische Redoxreaktion des Ladeprozesses statt. Während bei Lithiumionen-Akkumulatoren ein reversibles Interkalieren der Lithiumionen in Anode (aktuell meist Graphit, in Forschung: u.a. Silicium, Zinn) und Kathode (aktuell meist LiCoO_2 , in Forschung: u.a. LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) stattfindet, wird elementares Lithium in Li-S-Akkumulatoren beim Entladen oxidiert und beim Laden reduziert (siehe Schema 13).



Schema 13. Reaktionsgleichung des Entladens und Ladens eines Lithium-Schwefel-Akkumulators.

Neben der höheren Energiedichte, verglichen mit Lithiumionen-Akkumulatoren, ist vor allem die Nutzung von Schwefel, der ungiftig und sehr günstig verfügbar ist, vorteilhaft. Die wesentlichen Nachteile sind die sehr geringe elektrische Leitfähigkeit und Ionenleitfähigkeit von Schwefel und den Entladeprodukten, die Löslichkeit der beim Laden und Entladen intermediär auftretenden Polysulfide^[105] und das Dendritenwachstum bei der Lithiumabscheidung im Ladeprozess.^[106] Es werden verschiedene Strategien angewandt, um die Energiedichte und Zyklenbeständigkeit zu verbessern. Dabei können Kathode, Anode, Elektrolyt und Separator variiert werden. Als entscheidende Komponente wurde dabei die Schwefel-Kathode vielfältig untersucht,^[107] wobei im Folgenden kurz auf die Rolle von Kohlenstoffmaterialien eingegangen werden soll. Bei dem Vergleich der Werte der spezifischen Kapazität verschiedener Kathoden ist zu beachten, dass ein Vergleich nur dann verlässliche Aussagen auf den Einfluss einer Komponente der Kathode zulässt, wenn alle anderen Komponenten gleich gehalten werden.

Um die Leitfähigkeit der Elektroden von den $5 \cdot 10^{-30} \text{ S cm}^{-1}$ für elementaren Schwefel bei 25°C zu erhöhen, kommen schon seit den ersten Zellen Schwefel-Kohlenstoff-Komposite als Elektrodenmaterialien zum Einsatz. Erstmals wurde dabei der Einsatz von porösem

Kohlenstoff 1989 beschrieben.^[108] Wang *et al.* nutzten Aktivkohle mit einer spezifischen Oberfläche von $1080 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, um den Schwefel in eine leitfähige Matrix einzubetten und Polysulfide zu adsorbieren.^[109,110] Dabei wurden Schwefel-Kohlenstoff-Kompositkathoden mit spezifischen Kapazitäten von etwa 800 mAh g^{-1} im ersten Zyklus und einer reversiblen spezifischen Kapazität von etwa 440 mAh g^{-1} bei einer Entladerate von 0.1C erhalten. Der Wert der gravimetrischen spezifischen Kapazität wird meist pro Gramm Schwefel und nicht pro Gramm Kathode, angegeben. Ein zweites wichtiges Kriterium ist die Zyklenstabilität. Sowohl die gravimetrische Kapazität als auch die Zyklenstabilität sind stark von dem Massenverhältnis von Schwefel zu Kohlenstoff und der Geschwindigkeit des Lade- und Entladeprozesses (C-Rate) abhängig. Allgemein werden bessere Werte der Zyklenstabilität und der Kapazität pro Gramm Schwefel bei einem höheren Kohlenstoffanteil der Kathode und geringeren C-Raten erhalten. Allerdings ist für eine Batterieanwendung die Kapazität pro Gramm Kathode relevant. Da der Kohlenstoff nicht zur Energiespeicherung beiträgt, ist demnach ein geringer Kohlenstoffanteil der Kathode vorteilhaft. Weiterhin sind hohe C-Raten von Interesse, um schnelle Lade- und Entladevorgänge zu ermöglichen. Eine in der Literatur häufig gefundene Rate von 0.1C bedeutet, dass ein vollständiger Lade- bzw. Entladevorgang 10 Stunden dauert, während bei 1C dafür nur eine Stunde benötigt wird. Der von Wang *et al.* beschriebene Wert von etwa 800 mAh g^{-1} wurde für Kathoden mit nur 30 m% Schwefel erhalten. Bei einer Steigerung des Schwefelgehalts auf 60.9 m% wird dabei eine Verringerung der spezifischen Kapazität auf 180 mAh g^{-1} beschrieben. Dabei sollte beachtet werden, dass auch die Kathode, bestehend aus S/C-Kompositmaterial, noch mit Acetylenruß und Polytetrafluorethylen im Verhältnis 70:20:10 vermischt wurde, um die eigentliche Kathode zu erzeugen, und somit der Schwefelgehalt bezogen auf die gesamte Kathode noch geringer ist. Die Zusammensetzung der Kathoden variiert häufig in der Literatur, was einen genauen Vergleich schwierig macht.

Die Weiterentwicklungen, die in der Synthese nanostrukturierter Kohlenstoffe gemacht wurden (vgl. Kapitel 2.7), spiegeln sich in der Anwendung als Komponenten in Lithium-Schwefel-Akkumulatoren wider. Neben dem Einsatz von Kohlenstoffmodifikationen wie CNTs^[111] und Graphen^[112] werden auch Graphenoxid^[113] und andere maßgeschneiderte Materialien eingesetzt. So wurde von der Arbeitsgruppe um Nazar der geordnete, mesoporöse Kohlenstoff CMK-3^[81] mit Schwefel verschmolzen und als Kathodenmaterial in einem Lithium-Schwefel-Akku^[114] untersucht. CMK-3 besteht aus hexagonal angeordneten, 6.5 nm dicken, verbundenen Kohlenstoffstäbchen, die durch $3\text{--}4 \text{ nm}$ Porenräume getrennt sind. In diesem Porenraum wurde der Schwefel eingebracht und der S-C-Komposit (70 m% Schwefel) mit einer Polyethylenglykolschicht überzogen. Die Kathoden wurden dann aus 84 Teilen Komposit und je acht Teilen Leitkohlenstoff und Binder hergestellt. Die so erhaltenen Systeme zeigten eine hohe spezifische Kapazität von 1320 mAh g^{-1} , die sich nach 10 Zyklen bei etwa

1100 mAh g⁻¹ für weitere 10 Zyklen stabilisiert. Es konnte dabei nachgewiesen werden, dass sich deutlich weniger Schwefel im Elektrolyten löst, verglichen mit einer Kathode aus reinem Acetylenruß und Schwefel. Einen detaillierteren Überblick über die genutzten Kohlenstoffmaterialien geben aktuelle Übersichtsartikel^[107,115] und die Sonderausgabe „*Understanding the Lithium–Sulfur Battery System at Relevant Scales*“ der Zeitschrift *Advanced Energy Materials*.^[116]

2.7.3 Kohlenstoffmaterialien ausgehend von Hybridmaterialien hergestellt durch Zwillingspolymerisation

Phenolharze und Polyfurfurylalkohol, die bei der Polymerisation der ersten beschriebenen Zwillingsmonomere als organische Polymere entstehen (vgl. Schema 5, Schema 6),^[10,12,24,28] sind gute Kohlenstoffprecursoren.^[70] Die interpenetrierenden anorganischen Netzwerke können beim Temperieren stabil sein, womit sie die Morphologie stabilisieren und den beim Carbonisieren auftretenden Schrumpf minimieren.^[117] Aufgrund der vielfältigen möglichen Synthesbedingungen sind nach dem Carbonisieren und Herauslösen des Siliciumdioxid-Netzwerkes poröse Kohlenstoffmaterialien mit unterschiedlicher Morphologie, beispielsweise als Monolithen oder Pulver, zugänglich. Es werden dabei, trotz einer ähnlichen Nanostrukturierung der Hybridmaterialien, Kohlenstoffe mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen erhalten. Beispielsweise werden für die säurekatalysierte und thermisch initiierte Zwillingspolymerisation von 2,2'-Spirobi[4*H*-1,3,2-benzodioxasilin] Hybridmaterialien mit ähnlicher Nanostrukturierung beschrieben.^[12,14] Nach dem Carbonisieren und HF-Behandlung der Monolithen sind spezifische Oberflächen von 1018 m² g⁻¹ bzw. 790 m² g⁻¹ nach BET publiziert. Wird die thermisch induzierte Zwillingspolymerisation dieses Monomers in konzentrierter Lösung durchgeführt, können aus den Hybridmaterialien Kohlenstoffe mit BET-Oberflächen von bis zu 1883 m² g⁻¹ erhalten werden.^[12,14] In allen Fällen werden dabei vorwiegend mikroporöse Kohlenstoffe beschrieben.

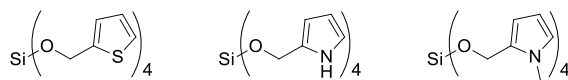
Die Größe der Domänen im Hybridmaterial hat einen direkten Einfluss auf die Porenradienverteilung der erhaltenen Kohlenstoffmaterialien. Dies konnte durch Untersuchungen von Hybrid- und Kohlenstoffmaterialien, die durch simultane Zwillingspolymerisation erhalten wurden, belegt werden. Durch die simultane Zwillingspolymerisation von 2,2'-Spirobi[4*H*-1,3,2-benzodioxasilin] und 2,2-Dimethyl-4*H*-1,3,2-benzodioxasilin sind Hybridmaterialien zugänglich, die mit steigendem Anteil des Monomers 2,2-Dimethyl-4*H*-1,3,2-benzodioxasilin größere Nanodomänen aufweisen. Mit steigender Domänengröße sinken dabei die spezifische Oberfläche und der Mikroporenanteil der resultierenden Kohlenstoffmaterialien.^[13] Durch verschiedene Substituenten am aromatischen Ring des Monomers 2,2'-Spirobi[4*H*-1,3,2-benzodioxasilin] kann ebenso Einfluss auf die spezifische Oberfläche und die Porenradienverteilung der durch Carbonisieren und HF-Behandlung erhaltenen Kohlenstoffe

genommen werden. Dabei wurde festgestellt, dass die Substituenten, welche die thermisch induzierte Zwillingspolymerisation erleichtern, zu Kohlenstoffmaterialien mit höherer spezifischer Oberfläche führen. Die höchste spezifische Oberfläche wurde jedoch für unsubstituiertes 2,2'-Spirobi[4*H*-1,3,2-benzodioxasilin] gefunden, was auf eine mögliche stärkere Vernetzung durch freie *ortho*- und *para*-Position zurückgeführt wird.^[23]

Die Synthese nanostrukturierter, hohler Kohlenstoffpartikel wurde durch Zwillingspolymerisation an verschiedenen Harttemplaten und anschließendes Umwandeln der Hybridmaterialien in Kohlenstoff durchgeführt. Dabei konnten eine Reihe verschiedener Kohlenstoffhohlkörper wie Kugeln, Stäbe und Röhrchen erzeugt werden.^[118–120] Für die Synthese verschiedener Kohlenstoffhohlkugeln wird zunächst auf einem polaren, meist silikatischem Templat, Methansulfonsäure adsorbiert, welche dann die Zwillingspolymerisation an der Oberfläche initiiert. Durch die Wahl unterschiedlicher Templatgeometrien sowie den Einsatz unterschiedlicher Zwillingsmonomere können die Hohlräume und die Zusammensetzung der Kohlenstoffmaterialien variiert werden.^[118–121] Dabei werden durch den Einsatz des Zwillingsmonomers 2,2'-Spirobi[4*H*-1,3,2-benzodioxasilin] vorwiegend mikroporöse, dagegen durch die Nutzung von Tetrafurfuryloxysilan Kohlenstoffhohlkugeln mit einem größerer Anteil an Mesoporen erhalten.^[118] Die erreichten spezifischen Oberflächen liegen zwischen 690 und 1370 m² g⁻¹ und die Porenvolumina zwischen 0.49 und 2.33 cm³ g⁻¹.

Durch die Verwendung von Zwillingsmonomeren auf Basis von Heteroaromaten (Schema 14) sind verschieden dotierte poröse Kohlenstoffe zugänglich. Die Synthese schwefeldotierter Kohlenstoffhohlkugeln gelang aus Hybridmaterialien, welche durch die Zwillingspolymerisation von Tetrathienyloxysilan auf Siliciumdioxidpartikeln erzeugt wurden. Dabei wurden nach Pyrolyse bei 1100 °C und anschließendem Herauslösen des Siliciumdioxids mit wässriger Flusssäure Kohlenstoffhohlkugeln mit 2–3 m% Schwefel erhalten. Wird das Carbonisieren nur bei 800 °C durchgeführt, so kann poröser Kohlenstoff mit rund 12 m% Schwefel erhalten werden. Die spezifischen Oberflächen der schwefeldotierten Kohlenstoffhohlkugeln lagen dabei zwischen 680 und 870 m² g⁻¹.^[118,121]

Durch die Verwendung der Zwillingsmonomere Tetra-[(*N*-methylpyrrol)methoxy]silan und Tetra(pyrrolmethoxy)silan sind Hybridmaterialien zugänglich, die durch Carbonisieren in stickstoffhaltige, poröse Kohlenstoffmaterialien umgewandelt werden können. Dabei konnten nach dem Carbonisieren bei 800 °C unter Argon für 15 min und Herauslösen des Siliciumdioxids mit 5 M Natronlauge mesoporöse Kohlenstoffe mit einem Stickstoffgehalt von etwa 9 m% und spezifischen Oberflächen von 310 und 633 m² g⁻¹ erhalten werden.^[40]



Schema 14. Monomere, die nach Kondensationszwillingspolymerisation Hybridmaterialien ergeben, die in poröse, heteroatomdotierte Kohlenstoffe umgewandelt werden können.

Einige Kohlenstoffmaterialien aus der Zwillingspolymerisation konnten auch erfolgreich als Teil der Kathoden in Li–S-Zellen getestet werden.^[118,119,122] Dafür wurden sie im Verhältnis 1:6 mit Schwefel verschmolzen. Dabei konnte für Kohlenstoffhohlkugeln aus den Hybridmaterialien der Zwillingspolymerisation von 67 m% 2,2'-Spirobi[4*H*-1,3,2-benzodioxasilin] auf Aerosil 300 die stabilsten Werte erhalten werden. Die spezifische Kapazität beträgt zunächst 850 mAh g⁻¹, wovon nach 500 Zyklen noch rund 580 mAh g⁻¹ erreicht werden. Bei der Verwendung von Kohlenstoff aus der templatfreien Zwillingspolymerisation dieses Monomers wurde lediglich eine spezifische Kapazität von 650 mAh g⁻¹ erreicht, die nach 250 Zyklen auf 390 mAh g⁻¹ abfällt, erhalten. Für Kohlenstoffhohlkugeln, die durch Zwillingspolymerisation auf Aerosil Ox50 erhalten wurden, wird die höchste anfängliche Kapazität von 1150 mAh g⁻¹ gefunden, welche jedoch nach 55 Zyklen nur noch 900 mAh g⁻¹ beträgt.^[118]

3 Ergebnisse und Diskussion

Der erste Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit der Entwicklung eines generellen Konzeptes für die Synthese mehrerer Polymere ausgehend von nur einem Monomer, der sogenannten Mehrlingspolymerisation. Dies wird am Beispiel der Zwillings- und Drillingspolymerisation eines heterotrifunktionellen Monomers erläutert.

Der zweite Teil beschäftigt sich mit der Zwillingspolymerisation auf verschiedenen Oberflächen. Die verwendeten Substratpartikel können bei der Überführung in poröse Materialien entweder erhalten bleiben oder entfernt werden. Das Substrat kann demnach auch als Templat wirken. Es werden verschiedene Szenarien vorgestellt, wobei der Fokus auf der Synthese poröser Kohlenstoffmaterialien liegt.

3.1 Benennung der Hybridmaterialien

Die Bezeichnungen der Hybridmaterialien sind so gewählt, dass sich alle wichtigen Aussagen über die Synthesebedingungen entnehmen lassen. Sie sind nach folgendem allgemeinen Schema zusammengesetzt:

KATALYSATOR-Substrat_Monomer[m%Monomer im Hybridmaterial]_Nachbehandlung

Dabei werden für die verwendeten Monomere folgende Abkürzungen genutzt: Spiro für **1**, TFOS für **2** und DM1 für **3**. Eine Nachbehandlung des Hybridmaterials wird durch „_Nachbehandlung“ angegeben. So symbolisiert „_ox“ das für das aus dem Hybridmaterial durch Oxidation in Luft erhalten Siliciumdioxid. Durch „_C_SiO₂“ wird das durch Carbonisieren des Hybridmaterial erhaltene C/SiO₂-Kompositmaterial gekennzeichnet. Wurde das Siliciumdioxid entfernt, so wird das erhaltene Kohlenstoffmaterial mit „_C“ bezeichnet. Die mit Wasserstoff reduzierten Hybridmaterialien werden mit „_red“ gekennzeichnet.

Bei der Probe **DABCO-Gr_Spiro50_C** handelt es sich demnach beispielsweise um ein Kohlenstoffmaterial, das durch Carbonisierung und Herauslösen des Siliciumdioxidanteils aus einem Hybridmaterial erhalten wurde, welches durch eine DABCO-katalysierte Zwillingspolymerisation von 50 m% Monomer **1** auf Graphit (Verhältnis $m_{\text{Spiro}} : m_{\text{Graphit}} = 1:1$) erhalten wurde.

Einige weitere Kürzel werden nach Bedarf eingeführt und bei den jeweiligen Proben näher erklärt.

3.2 Das Konzept der Mehrlingspolymerisation

Das Konzept der Zwillingspolymerisation kann mittlerweile als gut etabliertes Konzept gelten und wurde in Kapitel 2 ausführlich vorgestellt. Im Hinblick auf funktionale Zwillingsmonomere besteht die Möglichkeit, diese zusätzlichen funktionellen Gruppen in polymerisierbar oder nicht polymerisierbar zu differenzieren, wie in Kapitel 2.6.3 (Seite 20) beschrieben. Es ist dabei auch denkbar, dass sich eine polymerisierbare funktionelle Gruppe unter den gleichen Bedingungen wie die Zwillingspolymerisation polymerisieren lässt. Wird dabei die Bindung zum Zentralatom gespalten, so können ausgehend von einem Monomer mithilfe von maximal einem Katalysator in einem Reaktionsschritt drei Homopolymere gebildet werden. Solche speziellen heterotrifunktionellen Monomere können als Drillingsmonomere bezeichnet werden (siehe Abbildung 6). Da auch unterschiedliche Polymerisationswege eines einzelnen Drillingsmonomers denkbar sind, wird der Begriff heterotrifunktionelles Monomer genutzt.

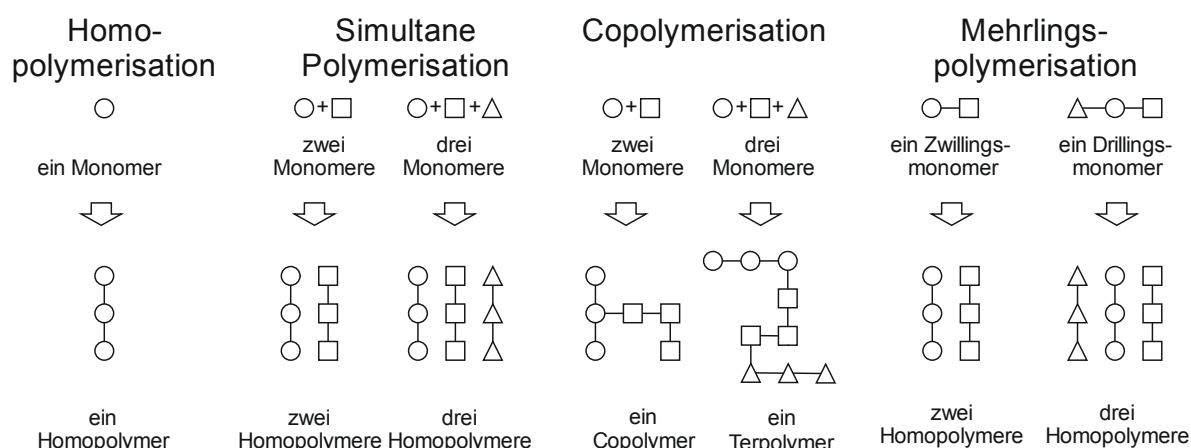


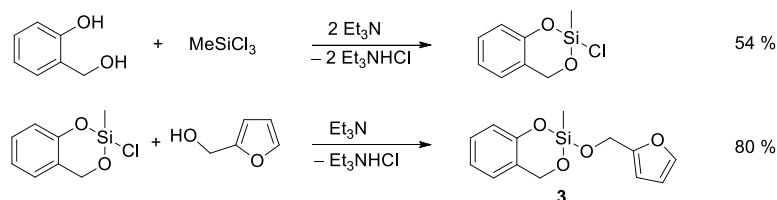
Abbildung 6. Schematische Darstellung der Mehrlingspolymerisation, verglichen mit der Homopolymerisation, der simultanen Polymerisation und der Copolymerisation. Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[123], Copyright 2016, The Royal Society of Chemistry.

Für die Erzeugung mehrerer Polymere ausgehend von einem Monomer mithilfe maximal eines Katalysators in einem Prozessschritt wird der Oberbegriff „Mehrlingspolymerisation“ eingeführt, der damit die Zwillingspolymerisation einschließt. Dieser ist unabhängig von der genauen Zahl an erzeugten Polymeren und berücksichtigt, dass ein heterotrifunktionelles Monomer theoretisch zu einer unterschiedlichen Anzahl an Homopolymeren reagieren kann. Die Ergebnisse der Arbeiten zur Synthese und Mehrlingspolymerisation des Monomers 2-(Furfuryloxy)-2-methyl-4*H*-benzo[1,3,2]dioxasilin wurden in der Zeitschrift *Polymer Chemistry* veröffentlicht.^[123]

3.2.1 Synthese eines heterotrifunktionellen Monomers

Die Synthese des Monomers 2-(Furfuryloxy)-2-methyl-4*H*-benzo[1,3,2]dioxasilin (**3**) kann erfolgreich in einer zweistufigen Synthese durchgeführt werden. Hierfür wird Salicylalkohol mit einem Äquivalent Trichlormethylsilan umgesetzt. Der dabei entstehende Chlorwasserstoff wird

mit einer Base abgefangen. Nach einer destillativen Reinigung des Zwischenproduktes 2-Chloro-2-methyl-4*H*-benzo[1,3,2]dioxasilin wird dieses erneut unter Basenzugabe mit einem leichten Überschuss Furfurylalkohol umgesetzt und das gewünschte Produkt durch Destillation erhalten (siehe Schema 15).



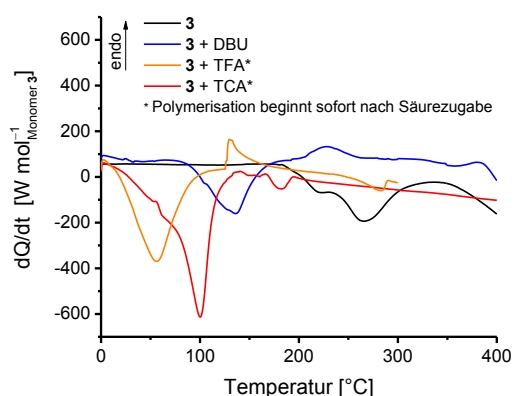
Schema 15. Reaktionsgleichungen für die zweistufige Synthese des heterotrifunktionellen Monomers 2-(Furfuryloxy)-2-methyl-4*H*-benzo[1,3,2]dioxasilin (**3**).^[123]

Besonders die Zwischenstufe ist dabei sehr hydrolyseempfindlich. Wasser kann mit 2-Chloro-2-methyl-4*H*-benzo[1,3,2]dioxasilin unter Abspaltung von Chlorwasserstoff reagieren, wodurch die Polymerisation des Monomers ausgelöst werden kann. Eine alternative Syntheseroute durch Umesterung von Methyl- oder Propyltrimethoxysilan (Siedepunkt 102 °C bzw. 142 °C) mit je einem Äquivalent Salicylalkohol und Furfurylalkohol unter Methanolabspaltung führte als Eintopfsynthese oder durch Umesterung nur mit Salicylalkohol im ersten Syntheseschritt in einer zweistufigen Umesterung zu keinem nennenswerten Umsatz.

3.2.2 Polymerisationsverhalten von Monomer 3

Erste Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten von Monomer **3** wurden mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) durchgeführt. Dabei wird das Monomer in einem 40 µL Aluminium-Tiegel eingewogen und gegebenenfalls mit einem Katalysator versetzt. Anschließend wird der Tiegel zügig in das Gerät eingebracht und die Messung gestartet. Unter Stickstoffstrom werden die Proben anschließend von 0–400 °C erhitzt. Dabei können sowohl endotherme als auch exotherme Vorgänge beobachtet werden. Endotherme Prozesse sind beispielsweise Schmelz- oder Siedevorgänge, während exotherme Vorgänge häufig chemische Reaktionen, wie beispielsweise Polymerisationen, widerspiegeln. Aus den Kurvenverläufen können Informationen über die Temperatur der Polymerisation und die katalytische Wirkung von Zusätzen gewonnen werden. Wird Monomer **3** mittels DSC untersucht, so ist bei einer Temperatur von 192 °C (Onset) ein exothermer Prozess zu erkennen (siehe Abbildung 7). In Gegenwart der Base 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) ist ein exothermer Prozess mit einem Onset von 90 °C und einer Peaktemperatur von 136 °C zu erkennen. Wird demselben Monomer eine Säure wie Trichloressigsäure (TCA) oder Trifluoressigsäure (TFA) zugegeben, ist direkt nach der Säurezugabe eine Farbänderung zu sehen, die auf eine schon bei Raumtemperatur beginnende Polymerisation hindeutet. Um diese Reaktion zu verzögern, wurde neben TFA auch TCA, die einen Schmelzpunkt von 59 °C hat, als Katalysator untersucht. Jedoch zeigte sich auch hier bei Zugabe des Feststoffes zu

Monomer **3** ein Farbumschlag auf braun. In den DSC-Thermogrammen wird mit Beginn der Messung ein exothermer Prozess beobachtet. Es kann daher keine Onsettemperatur der Polymerisation angegeben werden. Die Peaktemperaturen des exothermen Prozesses liegen bei 56 °C für TFA und 101 °C für TCA.

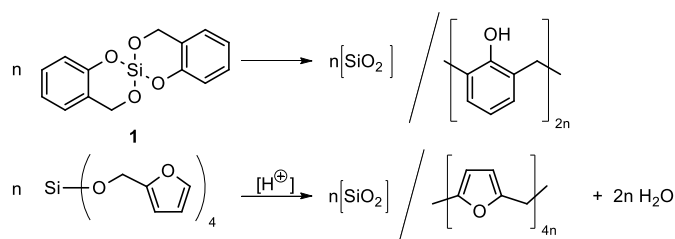


Probe	Onset [°C]	Peak [°C]
3	192	267
3 + DBU	90	136
3 + TFA	—	56
3 + TCA	—	101

Abbildung 7. Thermogramme der DSC-Untersuchungen des Monomers **3** allein und in Gegenwart der Base 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) und der Säuren Trichloressigsäure (TCA) und Trifluoressigsäure (TFA; Heizrate 10 K min⁻¹, Stickstoffstrom 50 mL min⁻¹). Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[123], Copyright 2016, The Royal Society of Chemistry.

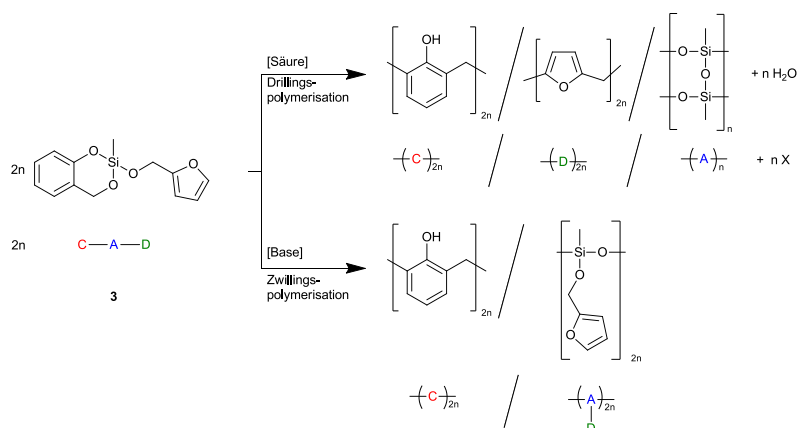
Monomer **3** kann demnach sowohl rein thermisch als auch katalysiert durch Säuren oder Basen polymerisiert werden. Bei Betrachtung der Integrale der exothermen Peaks (aufgetragen pro Mol Monomer) fällt auf, dass die Integrale der säurekatalysierten Polymerisation größer sind als die der basenkatalysierten Polymerisation. Genaue Wärmetönungen der Polymerisation können nicht angegeben werden, da sich die exothermen Prozesse mit endothermen Schmelz- und Siedeprozessen der genutzten Katalysatoren überlagern (vgl. Abbildung A 1, Anhang) und der Einfluss von Monomer **3** auf diese Prozesse nicht bekannt ist. Weiterhin beginnt die säurekatalysierte Polymerisation schon bevor die Messung startet, wodurch die bei der Reaktion frei werdende Energie höher sein sollte als der gemessene Wert.

Das Polymerisationsverhalten von **3** kann aufgrund der gleichen organischen und ähnlichen anorganischen Fragmente mit dem der bekannten Zwillingsmonomere **1** und **2** erklärt werden (vgl. Schema 16). Während sich das Salicylalkohol-Fragment in Monomer **1** thermisch,^[14] säure-^[12] sowie basenkatalysiert polymerisieren lässt, ist für das Furfuryloxy-Fragment in Monomer **2** nur eine säurekatalysierte Polymerisation beschrieben.^[10] Wird Monomer **2** mittels DSC untersucht, so sind beim Erhitzen bis 300 °C sowohl allein als auch in Gegenwart der Basen DBU oder 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) keine exothermen Prozesse zu beobachten (siehe Abbildung A 1, Anhang). Die Polymerisation des Furfuryloxy-Fragmentes wird demnach nur säurekatalysiert beobachtet. Daraus kann abgeleitet werden, dass das Polymerisationsverhalten von Monomer **3** stark von der Auswahl des Katalysators beeinflusst wird.



Schema 16. Reaktionsgleichungen der Zwillingspolymerisation der Monomere **1** und **2**.^[10,12,14]

Durch die Verwendung eines sauren Katalysators wird die Bildung eines Hybridmaterials bestehend aus drei verschiedenen Polymeren erwartet, während die Nutzung eines basischen Katalysators oder die Durchführung als rein thermisch induzierte Polymerisation die Ausbildung eines Hybridmaterials bestehend aus einem Phenolharz und einem Zwillingspräpolymer zur Folge haben sollte (siehe Schema 17).



Schema 17. Erwartetes Polymerisationsverhalten von **3** in einer säure- oder basenkatalysierten Polymerisation. Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[123], Copyright 2016, The Royal Society of Chemistry.


Um die vorgeschlagenen Reaktionswege zu bestätigen, wurden die Reaktionsprodukte der thermisch induzierten Polymerisation sowie der sauer (TFA) oder basisch (DBU) katalysierten Reaktionen näher untersucht (Kapitel 3.2.3).

3.2.3 Mehrlingspolymerisation von Monomer 3

Die Polymerisation von Monomer **3** wurde unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt, wie sie für die Zwillingspolymerisation von Monomer **1** etabliert sind. Die Temperaturen für die Polymerisationen in Substanz wurden dabei so gewählt, dass homogene Hybridmaterialien erhalten wurden (Tabelle 1). Diese wurden mit einer Kugelmühle zerkleinert und mit verschiedenen Methoden analysiert. Weiterhin wurde untersucht, ob das Zwillingspräpolymer, welches durch basenkatalysierte ideale Zwillingspolymerisation von Monomer **3** erhalten wurde, durch die Zugabe einer Säure weiter polymerisiert werden kann. Die Farbe der Hybridmaterialien kann als erstes Indiz dafür genommen werden, ob eine Polymerisation des Furfuryloxy-Fragments stattgefunden hat oder nicht. Für die säurekatalysierte Polymerisation

von Furfurylalkohol wurde die Bildung von konjugierten Strukturen beschrieben, welche die dunkle Farbe von Polyfurfurylalkohol erklärt.^[124]

Tabelle 1. Synthesebedingungen und Zusammensetzung der Hybridmaterialien, erzeugt durch Mehrlingspolymerisation von Monomer **3**, ermittelt durch Elementaranalyse und thermogravimetrische Analyse.

Probe	Katalysator ([mol %])	Temperatur [°C]	Kohlenstoffgehalt [%]		Rückstand TGA [%]		Abbildung
			ber.	gef.	Luft	He	
TFA-DM1	TFA (10)	50	61.6	57.0	21.3	50.1	
DBU-DM1	DBU (10)	140	59.5	65.0	13.4	39.2	
ΔT-DM1	-	250	61.6	60.4	25.0	44.7	
DBU-DM1_MSA	DBU (10) MSA (10)	140 20	61.6	55.2	23.2	59.5	

Erwartungsgemäß wird bei der TFA-katalysierten Polymerisation von Monomer **3** ein sehr dunkles Hybridmaterial erhalten, wohingegen die DBU-katalysierte Polymerisation ein orange-farbenes, transparentes Hybridmaterial ergibt. Wird das erhaltene Hybridmaterial gemörsert und mit Methansulfonsäure (MSA) behandelt, tritt auch hier ein Farbumschlag ein, welcher die Bildung von Polyfurfurylalkohol anzeigt. Da für Monomer **2** keine rein thermische Polymerisation stattfindet, wurde für die thermisch induzierte Polymerisation von Monomer **3** erwartet, dass auch hier kein Polyfurfurylalkohol entsteht. Jedoch zeigt sich in diesem Fall auch eine nahezu schwarze Farbe, was die Polymerisation des Furfuryloxy-Fragmentes nahelegt.

Um Aussagen über die molekulare Struktur der Hybridmaterialien treffen zu können, wurden Festkörper-NMR-Spektren aufgenommen. Diese sind in Abbildung 8 im Vergleich zu den Flüssig-NMR-Spektren des Monomers gezeigt. Die Signale wurden den in Abbildung 8 ebenfalls abgebildeten Strukturelementen zugeordnet. Bei allen Hybridmaterialien ist die Bildung eines Phenolharzes zu erkennen (Signale a–e).^[125] Ebenso ist das Signal, welches im Spektrum des Monomers bei 65 ppm zu finden ist und auf Ar-CH₂-O-Si-Gruppe zurückgeführt werden kann, im Hybridmaterial nicht mehr zu erkennen. Dies bestätigt die Umsetzung zum Phenolharz. In dem aus DBU-katalysierter Polymerisation erhaltenen Hybridmaterial sind in den Festkörper-¹³C-NMR-Spektren bei 57 und 142 ppm zwei scharfe Signale zu erkennen (Signal 15 und 18 in Abbildung 8). Diese können dem Furan-CH₂-O-Si Kohlenstoff sowie dem unsubstituierten 5-Kohlenstoff des Furans zugeordnet werden. Weiterhin sind bei 108 und 110 ppm zwei scharfe Signale für die Kohlenstoffe in 3- und 4-Position des Furanrings zu erkennen (Signal 16, 17 in Abbildung 8). Die geringe Breite der Signale kann durch eine höhere molekulare Beweglichkeit erklärt werden. Es kam demnach nicht zu einer Polykondensation der Furfuryloxy-Einheit.

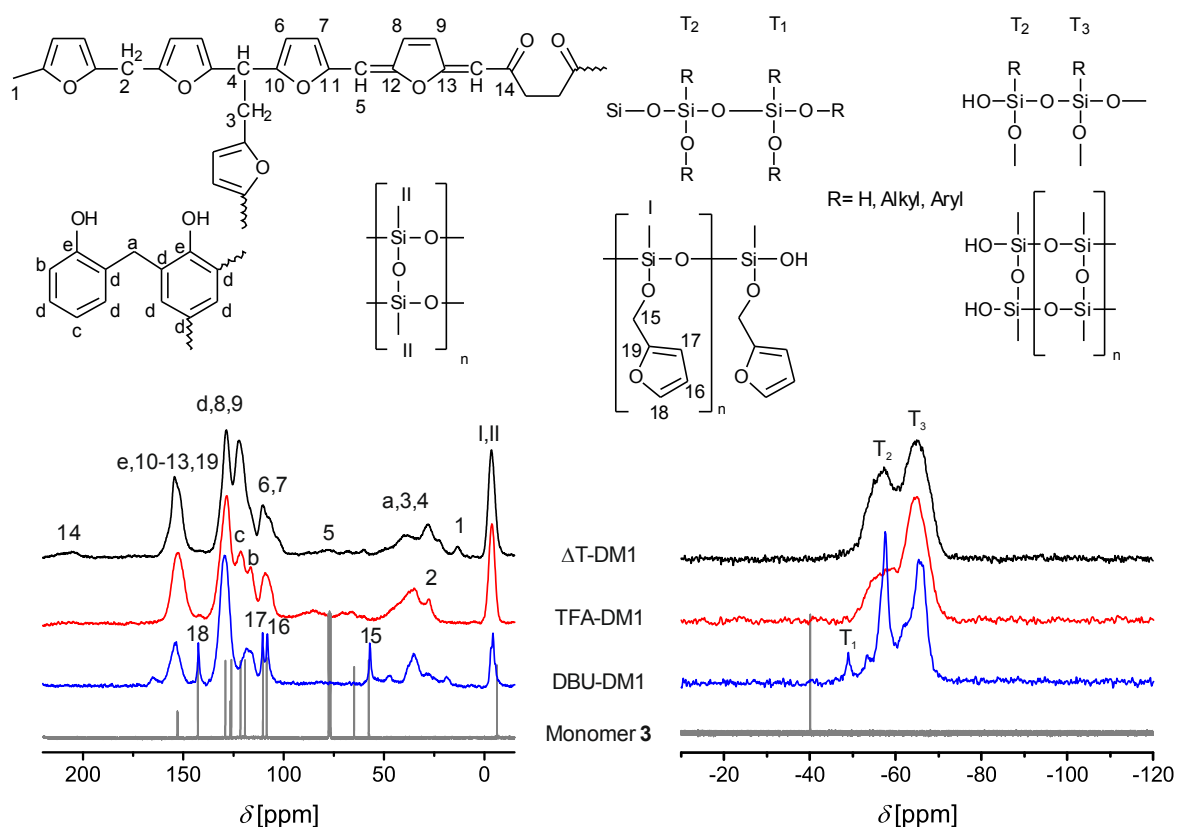


Abbildung 8. ¹³C-¹H-CP-MAS-NMR-Spektren (links) und ²⁹Si-¹H-CP-MAS-NMR-Spektren (rechts) des Hybridmaterials, erhalten durch thermisch induzierte, säure- und basenkatalysierte Mehrlingspolymerisation von **3** sowie Vergleich mit den ¹³C-¹H-NMR- und ²⁹Si-¹H-NMR Spektren des Monomers (in CDCl₃, 20 °C) und Zuordnung der Signale zu den enthaltenen Strukturelementen.^[125–128] Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[123], Copyright 2016, The Royal Society of Chemistry.

Die Spektren der Hybridmaterialien der thermisch induzierten und säurekatalysierten Polymerisation zeigen untereinander ähnliche Signale. Die Signale des Polyfurfurylalkohols überlagern sich teilweise mit denen des Phenolharzes. Das Signal bei etwa 14 ppm ist auf CH₃-terminierte PFA-Ketten zurückzuführen.^[129] Die Bildung dieser terminalen CH₃-Gruppen ergibt sich aus der Ausbildung konjugierter Strukturen.^[124] Dadurch lassen sich auch die Signale 5 sowie 8, 9, 12 und 13, die sich mit den Phenolharzsignalen d und e überlagern, erklären. Weiterhin werden bei der Polymerisation des Furfuryloxy-Fragmentes auch verzweigte Strukturen gebildet, weswegen neben dem Signal 2 bei 28 ppm auch die Signale 3 und 4 bei 40 bzw. 46 ppm zu erkennen sind.^[130] Jedoch sind zwischen 31–36 ppm auch CH₂-Brücken des Phenolharzes zu finden.^[125] Bei etwa 205 ppm ist ein breites Signal zu erkennen, das auf die Ringöffnung des Furans unter Bildung von γ-Diketoneinheiten zurückzuführen ist. Bei 57 ppm ist kein Signal mehr zu erkennen, was bestätigt, dass die Furan-CH₂-O-Gruppe polymerisiert wurde. Es kam demnach sowohl bei der thermisch induzierten als auch bei der säurekatalysierten Polymerisation zur Ausbildung von Phenolharz und PFA-Strukturen. Aufgrund der Abspaltung von Wasser während der Polymerisation kann von einer „Kondensationsdrillingspolymerisation“ gesprochen werden.

In den Festkörper- ^{29}Si -NMR-Spektren sind Peaks im Bereich der T-Signale zu erkennen. Dabei kann je nach Kondensationsgrad in T_1 ($\delta = -48$ ppm), T_2 ($\delta = -57$ ppm) und T_3 -Signale ($\delta = -65$ ppm) unterschieden werden.^[131] In einer anderen Veröffentlichung werden die T_3 -Signale bei -54 ppm und die T_3 -Signale bei -68 ppm beschrieben.^[128] Die passenden Strukturelemente sind zusammen mit den Spektren in Abbildung 8 dargestellt. Für die Hybridmaterialien der thermisch induzierten und säurekatalysierten Polymerisation werden ähnlich breite T_2 - und T_3 -Signale gefunden. Das T_3 -Signal deutet auf ein stark kondensiertes Polymethylsilsequioxan-Netzwerk hin. Das T_2 -Signal kann entweder auf noch unumgesetzten OR-Gruppen oder auf OH-Endgruppen des anorganischen Netzwerkes zurückgeführt werden. Im Gegensatz dazu zeigt das Festkörper- ^{29}Si -NMR-Spektrum des Hybridmaterials der DBU-katalysierten Polymerisation drei schärfere Signale, die in ihrer Lage den T_1 , T_2 und T_3 -Strukturen entsprechen. Das gefundene T_2 -Signal kann mit der Struktur der Wiederholungseinheit des erwarteten Zwillingspräpolymers und das T_1 -Signal mit dessen Endgruppen erklärt werden. Die Tatsache, dass auch hier ein T_3 -Signal zu erkennen ist, deutet darauf hin, dass es zu einer Hydrolyse gekommen ist. Weiterhin kann es zu einem nukleophilen Angriff am Silicium unter Abspaltung des Furfurylalkohols durch intermediär gebildete reaktive Silanolgruppen kommen. Dies kann entweder während der Polymerisation oder beim Mörsern und Messen des Hybridmaterials geschehen sein. Das T_2 -Signal ist jedoch das intensivste und legt die Vermutung nahe, dass ein Zwillingspräpolymer der vorgeschlagenen Struktur als anorganische Komponente entstanden ist.

Während der kationischen Mehrlingspolymerisation von Monomer **3** kann eine Copolymerisation bei der Bildung des PFA und des Phenolharzes nicht ausgeschlossen werden, ist jedoch unwahrscheinlich. Zhang und Solomon haben das Aushärtungsverhalten von Novolak und Furfurylalkohol untersucht und beschreiben deren Reaktion untereinander als von geringer Bedeutung. Es konnten jedoch Verknüpfungen gefunden werden, wenn Urotropin zur weiteren Vernetzung zugegeben wurde.^[129] Salabarria *et al.* haben eine Reaktion zwischen Furfurylalkohol und Phenol in *para*-Position zur phenolischen OH-Gruppe beschrieben.^[132] Signal c in den Festkörper-NMR-Spektren bestätigt, dass unsubstituierte Kohlenstoffe in *para*-Position zur OH-Gruppe vorhanden sind.^[125,126] Dies bestätigt, dass eine eventuelle Reaktion von Furfurylalkohol mit Phenol nur von geringem Ausmaß sein kann. Bei Betrachtung der π -Nukleophilieparameter nach Mayr^[133] fällt auf, dass die Nukleophilie von Furan ($N = 1.33$, $s_N = 1.29$)^[134] höher als die von Anisol ($N = -1.18$, $s_N = 1.20$) ist.^[133] Die Reaktivität von Furan ist demnach um einen Faktor von 250 höher. Unter der Annahme, dass der -OH-Substituent einen mit dem -OMe-Substituenten vergleichbaren Effekt hat und der Einfluss der Hydroxymethylgruppe auf beide Systeme in etwa gleich ist, ist die Reaktivität des Furanringes höher, wodurch Homopolymere in einer kationischen Polymerisation entstehen sollten. Pizzi *et al.* und Abdalla *et al.* haben die Reaktion von Furfurylalkohol und Tanninextrakten

untersucht.^[135,136] Trotz der Anwesenheit verschiedener Di- und Trihydroxybenzole wurden in den MALDI-TOF-Spektren der Reaktionsprodukte auch immer PFA-Oligomere gefunden. Die Selbstkondensation des Furfurylalkohols fand demnach auch in Gegenwart von deutlich nukleophileren Gruppen (vgl. 1,3-Dimethoxybenzol: $N = 2.48$, $s_N = 1.09$)^[137] statt.

Um die Zugänglichkeit der Furfuryloxy-Gruppen für eine weitere Reaktion zu untersuchen, wurde das aus der DBU-katalysierten Zwillingpolymerisation von Monomer **3** erhaltene Hybridmaterial gemörsert und zusammen mit Trichloressigsäure mittels DSC untersucht. Wird das Hybridmaterial allein erhitzt, so ist bis 300 °C kein deutlicher Wärmestrom messbar. Wird das Hybridmaterial jedoch zusammen mit Trichloressigsäure erhitzt, so ist bei 164 °C (Onset 162 °C) ein deutlicher exothermer Peak zu erkennen (siehe Abbildung 9).

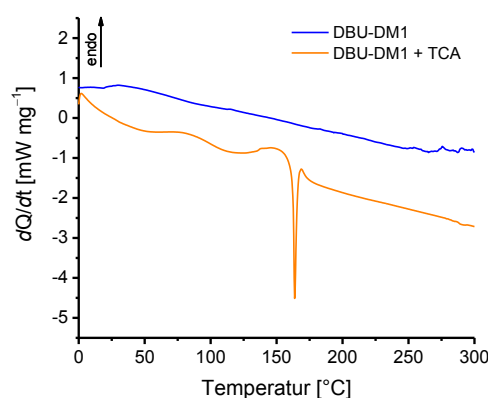
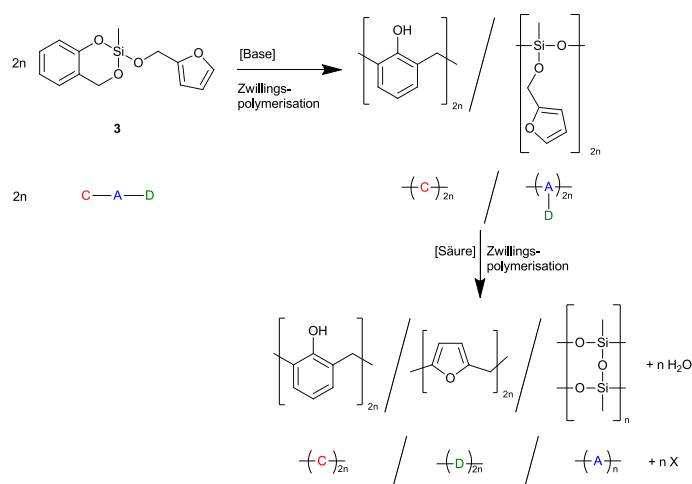


Abbildung 9. Thermogramme der DSC-Untersuchungen des Hybridmaterials der DBU-katalysierten Zwillingpolymerisation von Monomer **3** allein und zusammen mit Trichloressigsäure (TCA; Heizrate 10 K min⁻¹, Stickstoffstrom 50 mL min⁻¹). Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[123], Copyright 2016, The Royal Society of Chemistry.

Dieser deutet auf eine Post-Reaktion des Hybridmaterials mit Trichloressigsäure hin. Erwartet wird dabei eine Polymerisation der Furfuryloxy-Einheit nach Schema 18.



Schema 18. Erwartetes Polymerisationsverhalten des Zwillingpräpolymers, erhalten aus der basenkatalysierten Polymerisation von Monomer **3** bei Behandlung mit Säure und schematische Beschreibung. Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[123], Copyright 2016, The Royal Society of Chemistry.

Für weitere Untersuchungen wurde das gemörserte Hybridmaterial **DBU-DM1** in Dichlormethan suspendiert und bei Raumtemperatur mit Methansulfonsäure behandelt, welche die kationische Polymerisation gemäß Schema 18 katalysieren sollte. Sofort bei Säurezugabe war ein Farbumschlag zu erkennen. Das Hybridmaterial wurde abfiltriert, gründlich mit Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Filtrat wurde eingeeengt und NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei konnten Signale aller drei verschiedenen Polymerstränge gefunden werden (siehe Abbildung A 2, Anhang).

Abbildung 10 zeigt die Festkörper- ^{13}C und ^{29}Si -NMR-Spektren des Hybridmaterials **DBU-DM1** vor und nach der Behandlung mit Methansulfonsäure. Die einzelnen Signale wurden bereits für die Hybridmaterialien der unterschiedlich katalysierten Polymerisation von Monomer **3** beschrieben. Die Spektren des Materials nach Behandlung mit Säure ähneln denen der Hybridmaterialien, die durch thermisch induzierte oder TFA-katalysierte Polymerisation von Monomer **3** erhalten wurden. Die Signale 15 und 18 im Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektrum, welche am deutlichsten unumgesetzte Furfuryloxy-Gruppen anzeigen, sind nach Behandlung mit Säure kaum noch zu erkennen. Die Signale 16 und 17 sind verbreitert als Signal 6 und 7 im Hybridmaterial enthalten, was neben den schwach zu erkennenden Signalen 5 und 14, die durch Strukturen aus Nebenreaktionen während der Polymerisation stammen, klar dafür spricht, dass ein Phenolharz/Polyfurfurylalkohol/Polymethylsilsesquioxan-Hybridmaterial

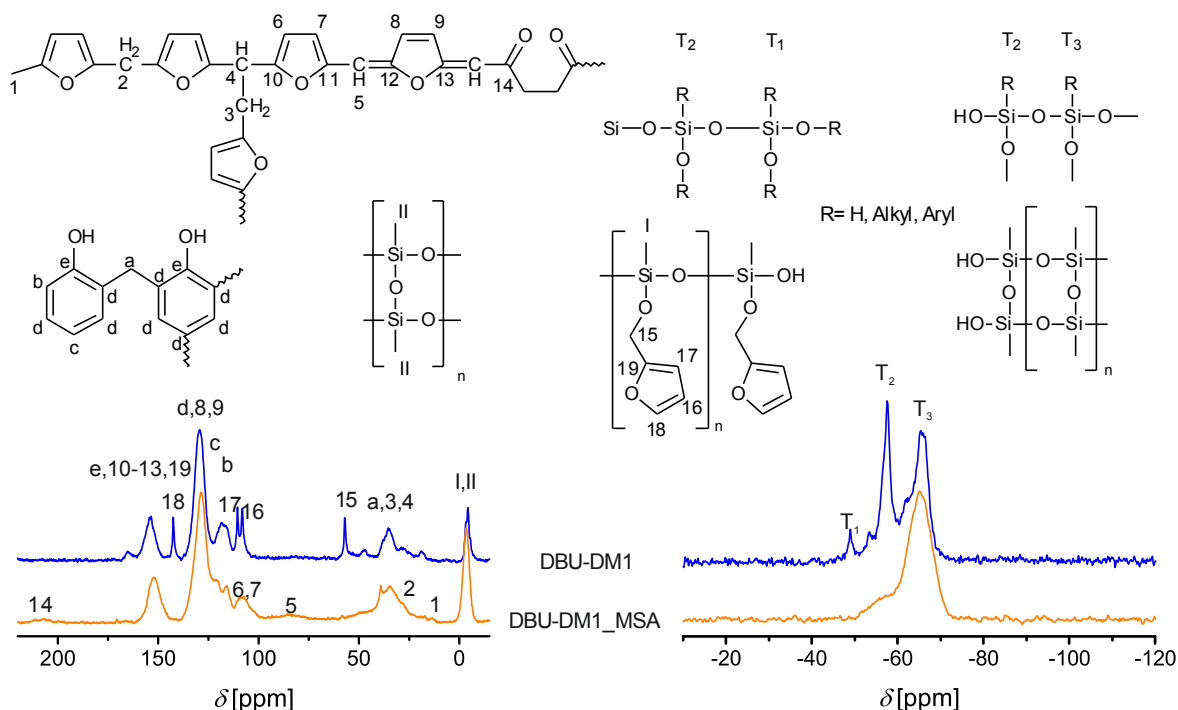


Abbildung 10. $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren (links) und $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren (rechts) des Hybridmaterials aus Zwillingspräpolymer und Phenolharz erhalten aus der basenkatalysierten Polymerisation von **3** sowie des Hybridmaterials nach Behandlung mit Säure und Zuordnung der Signale zu den enthaltenen Strukturelementen.^[125–128] Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[123], Copyright 2016, The Royal Society of Chemistry.

erhalten wurde. Eine Reaktion des entstehenden Polyfurfurylalkohols mit dem Phenolharz kann wie zuvor beschrieben nicht ausgeschlossen werden, wird aber nicht erwartet.

Im Festkörper- ^{29}Si -NMR-Spektrum ist nach der Behandlung mit Methansulfonsäure fast ausschließlich ein T_3 -Signal zuerkennen (siehe Abbildung 10, rechts). Dies legt den Schluss nahe, dass die Si-O-CH_2 -Brücke zum Furfurylrest gebrochen und ein stark kondensiertes Polymethylsilsesquioxan erhalten wurde. Durch basenkatalysierte Zwillingspolymerisation von Monomer **3** wird demnach neben dem Phenolharz ein Zwillingspräpolymer erhalten, welches erneut in einer Zwillingspolymerisation umgesetzt werden kann.

Um Aussagen zur Größe der Domänen der erhaltenen Hybridmaterialien zu erhalten, wurden die Proben mittels Großwinkeldunkelfeld-Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (HAADF-STEM) untersucht. Dafür mussten die Proben so dünn präpariert werden, dass sie für den Elektronenstrahl durchlässig wurden. Für die Probe **DBU-DM1** wurden Ultradünnschnitte mittels Mikrotomie hergestellt und auf einem von einem Kupfergitter gestützten löchrigen Kohlenstofffilm aufgetragen. Dabei wurde das Probenmaterial über einem Loch des Kohlenstofffilms untersucht. Alle weiteren Proben wurden in einem Epoxidharz zwischen zwei Silicium-Wafern eingebettet und bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ ausgehärtet. Anschließend wurden sie auf eine Kupferöse geklebt und auf eine Dicke von $10\text{ }\mu\text{m}$ geschliffen. Zuletzt wurden die Proben mit einem *precision ion polishing system* (Ar) mit $1\text{--}3\text{ keV}$ bis zur Durchstrahlbarkeit ausgedünnt.

Die Untersuchung erfolgte mittels Großwinkeldunkelfelddetektor, da hier neben einem Dickenkontrast vor allem ein Elementkontrast zu erkennen ist.^[138] Mit steigender Ordnungszahl Z der Elemente ist dabei eine zunehmende Signalintensität zu beobachten. Für das Hybridmaterial, welches sich aus organischen Domänen (C, H, O) und anorganischen Domänen (Si, O, C, H) zusammensetzt, werden daher die siliciumreichen Bereiche heller dargestellt. In den Übersichtsaufnahmen (Abbildung 11 a–d) ist zu erkennen, dass bei dem Dünnschnitt nur sehr geringe Dickenunterschiede vorhanden sind. Eine dickere Probenstelle ist dabei in Abbildung 11 c in der rechten oberen Ecke zu erkennen. Bei den anderen Proben ist präparationsbedingt der Dickenunterschied größer. Allerdings sind die Proben am Rand des mit dem Ionenstrahl erzeugten Loches dünner als die Ultradünnschnitte, weswegen in diesen Bereichen die Nanodomänen besonders gut zu erkennen sind. Werden die HAADF-STEM-Aufnahmen in höherer Vergrößerung (Abbildung 11 e–h) betrachtet, so fällt auf, dass bei der Probe des Hybridmaterials der DBU-katalysierten Zwillingspolymerisation von Monomer **3** nur ein sehr geringer Kontrast und eine sehr undeutliche Strukturierung zu erkennen sind (Abbildung 11 g). Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass der Furfurylalkohol noch an das Silicium gebunden ist und damit die siliciumhaltige Phase mehr Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff als das reine Polymethylsilsesquioxan enthält, wodurch der Elementkontrast geringer ist. Die Proben der Hybridmaterialien der thermisch induzierten (Abbildung 11 e) und

TFA-katalysierten (Abbildung 11 f) Mehrlingspolymerisation sind sehr homogen und untereinander sehr ähnlich. Sie weisen etwa 1–3 nm große siliciumreiche Bereiche auf, die an den präparationsbedingt dünneren Rändern am besten zu sehen, jedoch in allen untersuchten Bereichen der Probe zu finden, sind. Die Größe der siliciumreichen Domänen ist vergleichbar mit der Größe der Siliciumdioxid-domänen in Phenolharz/Siliciumdioxid-Hybridmaterialien aus der Zwillingspolymerisation von Monomer **1**.^[12,14]

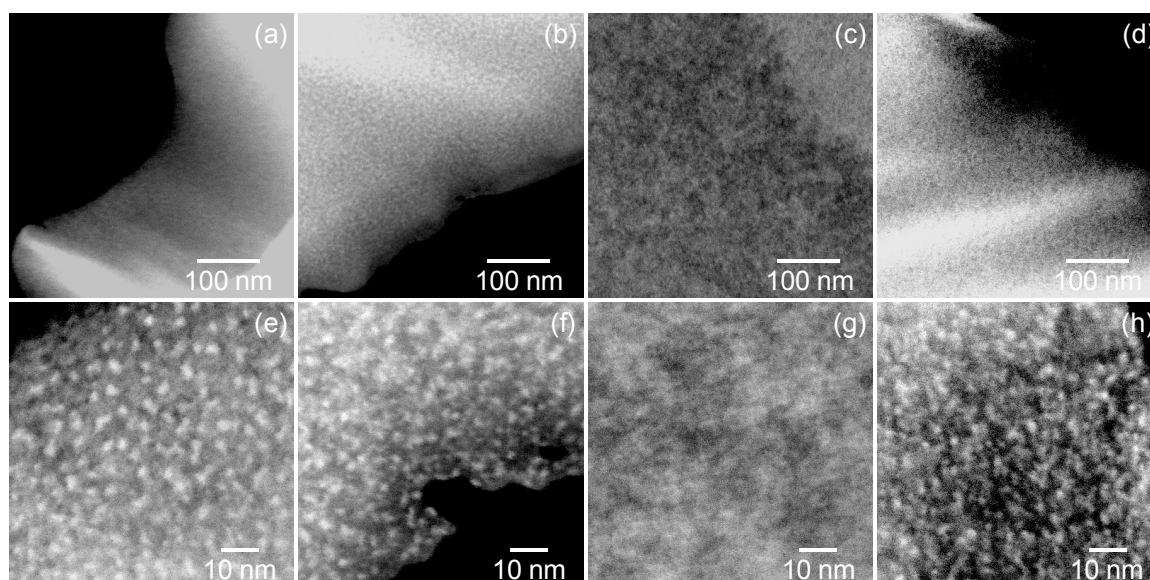


Abbildung 11. HAADF-STEM-Aufnahmen der Hybridmaterialien, erhalten durch thermisch induzierte (a, e), TFA-katalysierte (b, f) und DBU-katalysierte (c, g) Mehrlingspolymerisation von Monomer **3** und des Hybridmaterials der basenkatalysierte Mehrlingspolymerisation nachbehandelt mit MSA (d, h). Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[123], Copyright 2016, The Royal Society of Chemistry.

Bemerkenswert ist, dass durch die Behandlung des Hybridmaterials **DBU-DM1** mit MSA eine ähnliche Nanostrukturierung wie durch die Drillingspolymerisation von Monomer **3** (Abbildung 11 h) erhalten wird. Ein Vergleich der HAADF-STEM-Aufnahmen der Proben **DBU-DM1** und **DBU-DM1_MSA** bestätigt die Vermutung, dass das Furfuryloxy-Fragment säurekatalysiert von der Siloxan-Kette abgespalten wurde, wodurch ein höherer Kontrast zu erkennen ist. Es kann davon ausgegangen werden, dass das Hybridmaterial DBU-DM1 aus ähnlich kleinen co-kontinuierlichen Nanodomänen besteht, die nach der Behandlung mit Säure noch deutlicher zu erkennen sind.

Die thermische Stabilität der Materialien wurde mittels TGA untersucht (siehe Abbildung 12). Phenolharz und PFA sind bekannte Kohlenstoffprecursoren.^[70] Durch Pyrolyse unter Argonatmosphäre können die organischen Bestandteile des Hybridmaterials in amorphen Kohlenstoff überführt werden. Wird Polymethylsilsesquioxan in inerter Atmosphäre erhitzt, so wird ein Gemisch aus Siliciumdioxid, Siliciumoxycarbid und freiem Kohlenstoff erhalten,^[139–141] wobei Ma *et al.* Siliciumdioxid als Hauptbestandteil beschreiben.^[140] Durch Erhitzen in Luft werden nicht nur die organischen Bestandteile des Hybridmaterials verbrannt, sondern das Polymethylsilsesquioxan wird dabei auch zu Siliciumdioxid oxidiert.^[142] Um eine vollständige

Oxidation zu gewährleisten wurde die Probe im Luftstrom auf 900 °C erhitzt und 30 min bei 900 °C gehalten.

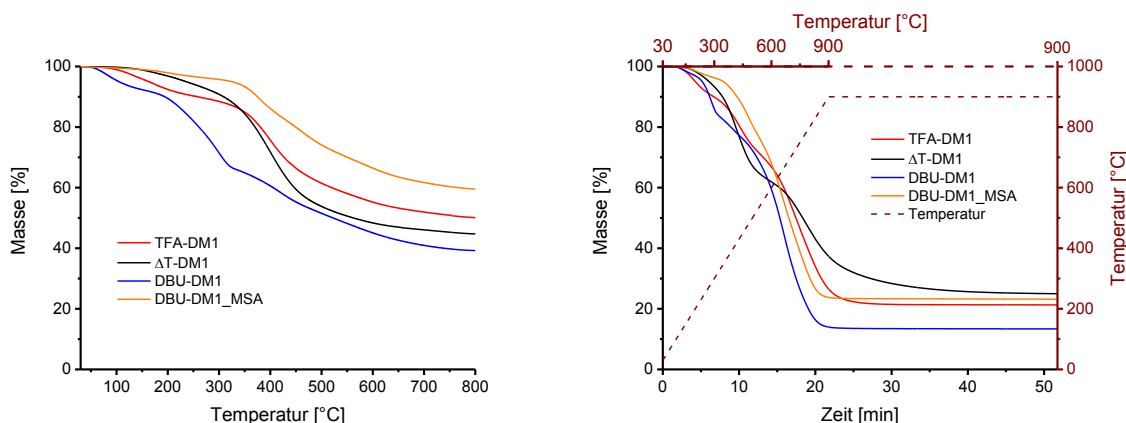


Abbildung 12. Thermogravimetrische Analyse der Hybridmaterialien, erhalten durch unterschiedlich katalysierte Mehrlingspolymerisation von Monomer **3**, unter Helium (links; Heizrate 10 K min⁻¹, Heliumstrom 20 mL min⁻¹) und unter Luft zur Bestimmung des Siliciumdioxidanteils des Hybridmaterials (rechts; Heizrate 40 K min⁻¹, 30 min Haltezeit, Luftstrom 20 mL min⁻¹). Überarbeitet mit Erlaubnis nach [123], Copyright 2016, The Royal Society of Chemistry.

In beiden Fällen kann davon ausgegangen werden, dass ein niedrigerer Masseverlust, bei gleicher Zusammensetzung des Hybridmaterials auf ein besser vernetztes Polymer zurückgeführt werden kann. Wenn das anorganische Polymer des Hybridmaterials komplett zu Siliciumdioxid oxidiert wird, wird für die Verbrennung unter Luft, aufgrund des theoretischen Siliciumanteils, ein Rückstand von 22.9 % für die DBU-katalysierte Polymerisation sowie 23.7 % für den Fall, dass das Furfuryloxy-Fragment unter Wasserabspaltung polymerisiert wurde, erwartet. Es zeigt sich, dass die Rückstände der Oxidation der Hybridmaterialien der thermischen Polymerisation, der säurekatalysierten sowie der basenkatalysierten Polymerisation nach Behandlung mit Methansulfonsäure zu Siliciumdioxid im Bereich von 21.3–25.0 % und damit ziemlich nahe am erwarteten Wert liegen. Im Gegensatz dazu beträgt der Rückstand der Oxidation des Hybridmaterials der basenkatalysierten Polymerisation nur 13.4 %. Es kam demnach auch zu einem deutlichen Abbau der anorganischen Komponente des Hybridmaterials. Dies deutet auf die Ausbildung von kurzkettigen Fragmenten oder Ringstrukturen beim Erhitzen hin, die entfernt und nicht zu Siliciumdioxid oxidiert werden. Dies ist für das Erhitzen von Polydimethylsiloxanen beschrieben^[143–145] und wird durch die Gegenwart von basischen Katalysatoren noch verstärkt.^[146] Die thermische Stabilität der Hybridmaterialien in Argonatmosphäre ist ebenfalls für die Probe **DBU-DM1** am niedrigsten. Dies kann mit den beschriebenen Abbaureaktionen begründet werden, welche durch den niedrigeren Rückstand beim Verbrennen des carbonisierten Materials in der TGA bestätigt werden (vgl. Abbildung A 3, Anhang). Weiterhin hat sich kein PFA Netzwerk ausgebildet, das in Kohlenstoff umgewandelt werden kann. Die säurekatalysierte Probe zeigt auch im Vergleich zum thermisch polymerisierten Hybridmaterial einen geringeren Masseverlust. Dies ist ein

Indiz für die stärkere Vernetzung der organischen Polymere. Das Hybridmaterial **DBU-DM1_MSA** weist den geringsten Masseverlust auf. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass die Behandlung des basenkatalysierten Hybridmaterials in einer Suspension in Dichlormethan stattfand, wobei es zum Herauslösen von niedermolekularen Bestandteilen, die eine geringe Kohlenstoffausbeute aufweisen, gekommen sein kann.

3.2.4 Umwandlung in poröse Kohlenstoffe und poröses Siliciumdioxid

Die Hybridmaterialien lassen sich wie beschrieben durch Erhitzen zu Siliciumdioxid oxidieren.^[142] Dabei verbrennen die organischen Polymere und es wird, bei Stabilität der anorganischen Komponente, poröses Siliciumdioxid erhalten. Durch das Carbonisieren der organischen Polymere des Hybridmaterials und anschließendes Herauslösen der anorganischen Komponente können poröse Kohlenstoffmaterialien erhalten werden. Die Größe der Poren kann dabei als Indiz für die Domänengröße der einzelnen Phasen im Hybridmaterial gesehen werden. Bei der simultanen Polymerisation von Monomer **1** und 2,2-Dimethyl-4*H*-1,3,2-benzodioxasilin wurde für Hybridmaterialien mit einer größeren Nanostrukturierung auch größere Poren in dem resultierenden porösen Kohlenstoff und porösem Siliciumdioxid gefunden.^[13] In Abbildung 13 und 14 sind die Stickstoffsorptionsisothermen sowie die daraus ermittelten Porenradienverteilungen der porösen Siliciumdioxide bzw. der porösen Kohlenstoffe abgebildet.

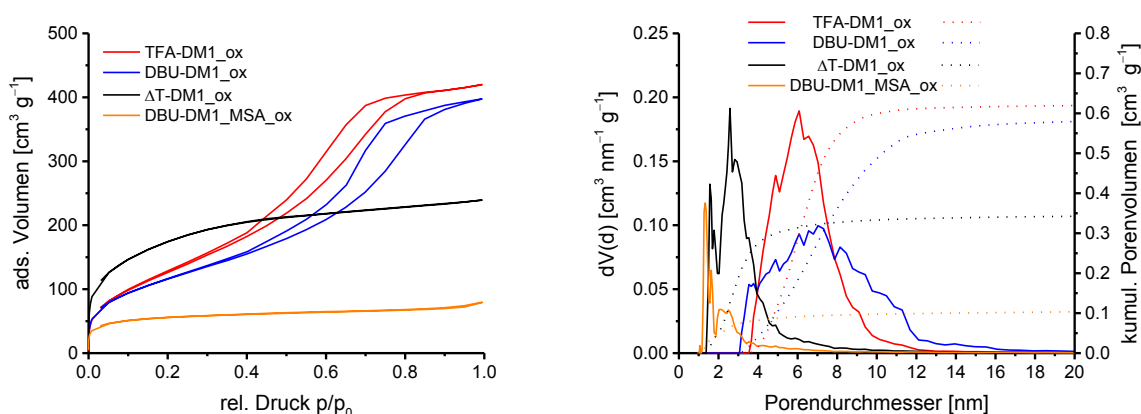


Abbildung 13. Stickstoffsorptionsisothermen (links) und Porenradienverteilungen (rechts; berechnet aus dem Adsorptionsast der Isothermen mit der NLDFT-Methode für zylindrische Poren) der porösen Siliciumdioxide, die aus Hybridmaterialien der Mehrlingspolymerisation von Monomer **3** erhalten wurden. Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[123], Copyright 2016, The Royal Society of Chemistry.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 und Tabelle 3 zusammengefasst. Es wurden für die verschiedenen porösen Siliciumdioxidmaterialien unterschiedliche Isothermenverläufe gefunden. Die Isotherme für das Siliciumdioxid aus dem Hybridmaterial der thermisch induzierten Polymerisation steigt bei sehr kleinen Relativdrücken sehr steil an, knickt danach ab und zeigt später einen geringen Anstieg und keine Hysterese. Dieser Verlauf kann einer Typ I-Isotherme zugeordnet werden^[147] und ist typisch für mikroporöse Materialien. Einen ähnlichen Verlauf,

jedoch mit einem geringeren adsorbierten Volumen und einem geringeren Anstieg der Isotherme zeigt die Probe **DBU-DM1_MSA_ox**. Das poröse Siliciumdioxid aus den Hybridmaterialien der säure- oder basenkatalysierten Polymerisation von Monomer **3** zeigt einen Anstieg nahezu im gesamten Druckbereich und eine deutliche Hysterese. Die Isotherme kann als Typ IV mit einer H2-Hysterese klassifiziert werden.^[147] Solche Isothermenverläufe sind typisch für mesoporöse Materialien.

Dies spiegelt sich auch in den berechneten Porenradienverteilungen und spezifischen Oberflächen wider (vgl. Tabelle 2). Die Probe **DBU-DM1_MSA_ox** weist mit etwa $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ die geringste spezifische Oberfläche und mit einem Mikroporenanteil von etwa 38 % die kleinsten Poren auf. Die Probe **Δ T-DM1_ox** zeigt ebenfalls einen Anteil an Mikroporen neben kleinen Mesoporen, jedoch mit etwa $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ die höchste spezifische Oberfläche nach BET. Die Porenradienverteilung der Mesoporen ähnelt stark der Verteilung des mesoporösen Siliciumdioxids, erhalten aus der Oxidation des Hybridmaterials der Zwillingspolymerisation von Monomer **1**.^[12] Die Proben **TFA-DM1_ox** und **DBU-DM1_ox** zeigen keine Mikroporen. Die enthaltenen Mesoporen weisen einen Durchmesser von 4–12 nm bzw. 3–16 nm auf und die spezifischen Oberflächen liegen bei 423 bzw. $473 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ nach BET.

Tabelle 2. Porositätseigenschaften der Siliciumdioxidmaterialien, erhalten durch Oxidation der Hybridmaterialien der Mehrlingspolymerisation von **3**, ermittelt durch Stickstoffsorption und Auswertung nach BET und NLDFT.

Probe	spez. Oberfläche [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$]		Porenvolumen [$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$]	Mikroporen- volumen [$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$]	Mikroporen- anteil [%]
	BET	NLDFT			
TFA-DM1_ox	473	406	0.627	–	0.0
DBU-DM1_ox	423	346	0.595	–	0.0
ΔT-DM1_ox	621	481	0.349	0.053	15.2
DBU-DM1_MSA_ox	204	199	0.115	0.044	38.3

Die Isothermen der erhaltenen Kohlenstoffmaterialien ähneln denen des porösen Siliciumdioxid. Für die Kohlenstoffe **DBU-DM1_MSA_C** und **Δ T-DM1_C** werden Typ I-Isothermen erhalten, die einen leichten Anstieg mit höheren Relativdrücken aufweisen, während die Kohlenstoffe **TFA-DM1_C** und **DBU-DM1_C** eine Hysterese aufweisen. Dabei lässt sich die Isotherme des Kohlenstoffes aus dem Hybridmaterial der säurekatalysierten Mehrlingspolymerisation nicht eindeutig einem Isothermentyp zuordnen. Die Isotherme der Probe **DBU-DM1_C** lässt sich als Typ IV-Isotherme klassifizieren, die typisch für mesoporöse Materialien ist.^[147] Wie die Isothermen zeigen, weisen die Kohlenstoffmaterialien **DBU-DM1_MSA_C** und **Δ T-DM1_C** den größten Anteil an Mikroporen auf. Dabei hat Letzteres mit etwa $1100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ die höchste und Ersteres mit $210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ die niedrigste spezifische Oberfläche nach BET (Tabelle 3).

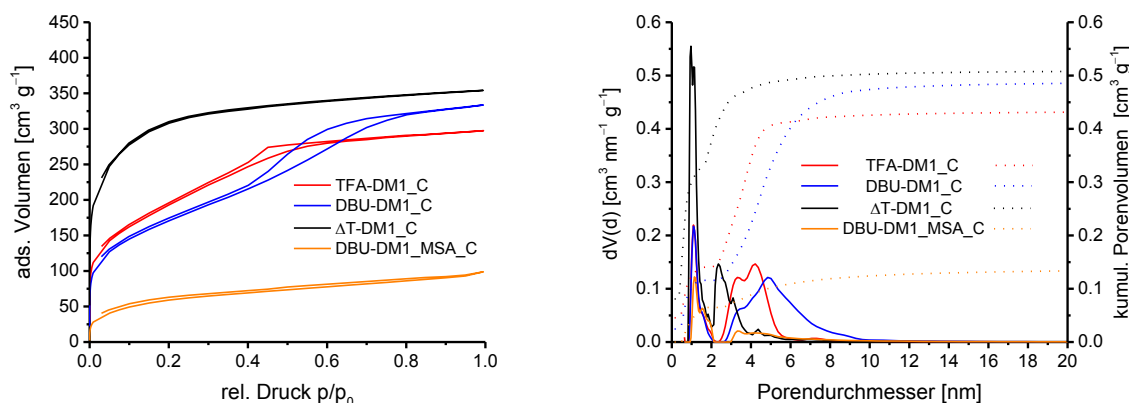


Abbildung 14. Stickstoffsorptionsisothermen (links) und Porenradienverteilungen (rechts; berechnet aus dem Adsorptionsast der Isothermen mit der QSDFT-Methode^[148] für zylindrische Poren und Schlitzporen) der porösen Kohlenstoffmaterialien, die aus den Hybridmaterialien der Mehrlingspolymerisation von Monomer **3** erhalten wurden. Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[123], Copyright 2016, The Royal Society of Chemistry.

Die beiden Proben **TFA-DM1_C** und **DBU-DM1_C** liegen auch hier mit den etwa 600 m² g⁻¹ dazwischen, wobei die Probe **TFA-DM1_C** eine etwas höhere Oberfläche erreicht und eine schmalere Verteilung und niedrigere Größe des Mesoporenanteils aufweist.

Tabelle 3. Porositätseigenschaften der porösen Kohlenstoffmaterialien, erhalten durch Carbonisieren der Hybridmaterialien der Mehrlingspolymerisation von Monomer **3** und Herauslösen der anorganischen Komponente mit Flusssäure, ermittelt durch Stickstoffsorption und Auswertung nach BET und QSDFT.

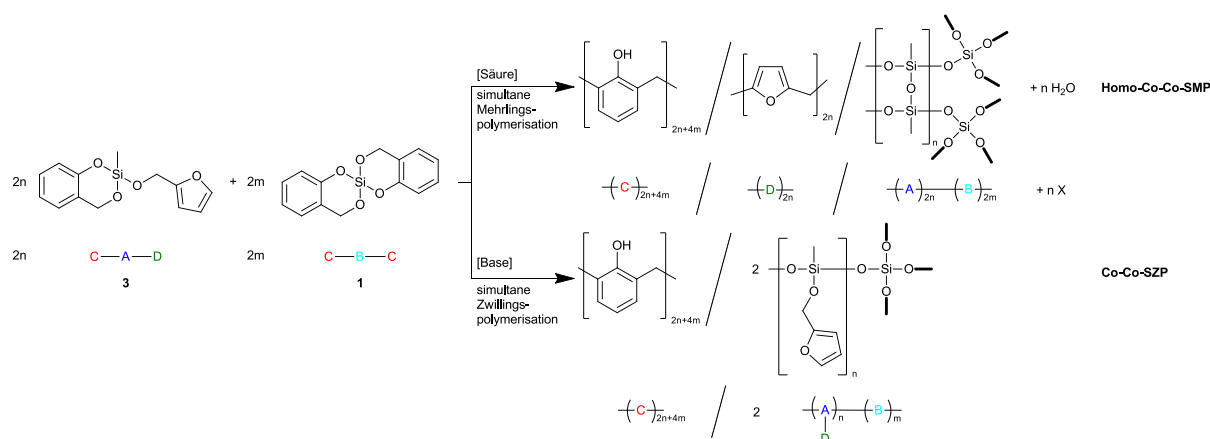
Probe	Rückstand TGA [%]	spez. Oberfläche [m² g⁻¹]		Poren- volumen [cm³ g⁻¹]	Mikroporen- volumen [cm³ g⁻¹]	Mikroporen- anteil [%]
		BET	QSDFT			
TFA-DM1_C	0.3	638	688	0.433	0.140	32.3
DBU-DM1_C	1.1	603	547	0.489	0.116	23.7
ΔT-DM1_C	1.3	1114	1038	0.510	0.329	64.5
DBU-DM1_MSA_C	1.9	212	148	0.140	0.065	46.4

Die vorhandene Porosität sowie die Porenradienverteilung der erhaltenen Siliciumdioxid- und Kohlenstoffmaterialien bestätigen, dass die Hybridmaterialien eine Strukturierung im Bereich weniger Nanometer aufweisen. Beim Pyrolysieren des Hybridmaterials **DBU-DM1** wurde der größte Masseverlust gefunden. Monomere Furfurylalkohol-Fragmente werden beim Erhitzen vermutlich entfernt, wodurch größere Porenräume gebildet werden können. In den HAADF-STEM-Untersuchungen zeigt dieses Hybridmaterial als einziges auch eine weniger deutlich ausgeprägte Domänenstruktur. Die porösen Materialien, erhalten aus der Probe **ΔT-DM1**, weisen die höchsten spezifischen Oberflächen und kleinsten Poren auf. Da die Größe der Strukturdomänen der siliciumreichen Bereiche in den HAADF-STEM-Untersuchungen ähnlich denen der Proben **TFA-DM1_C** und **DBU-DM1_MSA** ist, sind durch die höhere Temperatur bei der Synthese die Netzwerke möglicherweise stärker ausgehärtet und zeigen einen

geringeren Schrumpf bei der Umwandlung in poröse Materialien, wodurch die kleineren Poren erklärt werden könnten. Die niedrige spezifische Oberfläche der porösen Materialien, erhalten aus der Probe **DBU-DM1_MSA**, kann möglicherweise damit erklärt werden, dass die Furfuryloxy-Fragmente bei der nachträglichen Polymerisation kompakte PFA-Blöcke ergeben können. Allerdings wurden solche siliciumfreien Domänen bei den HAADF-STEM-Untersuchungen nicht beobachtet.

3.2.5 Simultane Mehrlingspolymerisation von Monomer 1 und 3

Die Polymerisation mehrerer Zwillingsmonomere wird als simultane Zwillingspolymerisation bezeichnet und zeichnet sich durch vier theoretische Grenzfälle bei der Hybridmaterialsynthese aus (vgl. Kapitel 2.5). Werden dabei heteromultifunktionale Monomere eingesetzt, die mehr als zwei Polymere bei der simultanen Polymerisation ergeben, sind noch weitere Szenarien denkbar. Dies soll am Beispiel der simultanen Mehrlingspolymerisation (SMP) von Monomer **3** und **1** erläutert werden (siehe Schema 19).




Schema 19. Erwartetes Polymerisationsverhalten bei der simultanen Mehrlingspolymerisation der Monomere **1** und **3** in einer säure- oder basenkatalysierten Polymerisation.

Katalysiert durch Basen wird dabei eine simultane Zwillingspolymerisation erwartet, bei der aus den Monomerfragmenten $-\text{C}-$ beider Monomere das Copolymer $-(\text{C})_{2n+4m}-$ erhalten wird. Reagieren ebenfalls die anorganischen Fragmente miteinander, wie es für simultane Zwillingspolymerisation von **1** mit 2,2-Dimethyl-4H-1,3,2-benzodioxasilin beschrieben ist,^[13,38] so kann dies als Co-Co-SZP bezeichnet werden.

Die säurekatalysierte simultane Mehrlingspolymerisation von Monomer **3** und **1** ergibt unter der Annahme, dass Phenolharz und Polyfurfurylalkohol nicht miteinander reagieren,^[38] (siehe Kapitel 3.2.3) Phenolharz als Copolymer, bestehend aus Fragmenten beider Zwillingsmonomere sowie das Homopolymer Polyfurfurylalkohol als organische Komponenten. Für die anorganische Komponente wird, wie oben und in der Literatur beschrieben,^[127] ebenfalls ein Copolymer erwartet. Formal handelt es sich demnach um eine Homo-Co-Co-SMP. Die Polymerisation gleicher Anteile Monomer **1** und **3** wurde unter denselben Bedingungen

durchgeführt, wie die Mehrlingspolymerisation von Monomer **3**. Tabelle 4 fasst die Synthesebedingungen und die gefundene Zusammensetzung der Hybridmaterialien zusammen.

Tabelle 4. Synthesebedingungen und Zusammensetzung der Hybridmaterialien, erzeugt durch Mehrlingspolymerisation von Monomer **3**, ermittelt durch Elementaranalyse und thermogravimetrische Analyse.

Probe	Katalysator ([mol %])	Temperatur [°C]	Kohlenstoffgehalt [%]		Rückstand TGA [%]		Abbildung
			ber.	gef.	Luft	He	
TFA-DM1_Spiro50	TFA (10)	50	61.7	58.0	20.8	58.0	
DBU-DM1_Spiro50	DBU (10)	140	60.6	60.9	21.1	54.7	
ΔT-DM1_Spiro50	-	250	61.7	61.7	23.8	44.5	
DBU-DM1_Spiro50_MSA	DBU (10) MSA (10)	140 20	61.7	54.9	18.6	56.7	

Die Farbe der Proben unterscheidet sich untereinander, wie es auch für die Hybridmaterialien der Mehrlingspolymerisation von **3** gefunden wurde. Die Hybridmaterialien der thermisch induzierten und säurekatalysierten simultanen Mehrlingspolymerisation von Monomer **1** und **3** sind sehr dunkel, was ein Indiz für die Polymerisation der Furfuryloxy-Komponente ist. Im Gegensatz dazu ist das Hybridmaterial der DBU-katalysierten Polymerisation orange. Durch Nachbehandlung mit Methansulfonsäure dunkelt es nur wenig nach.

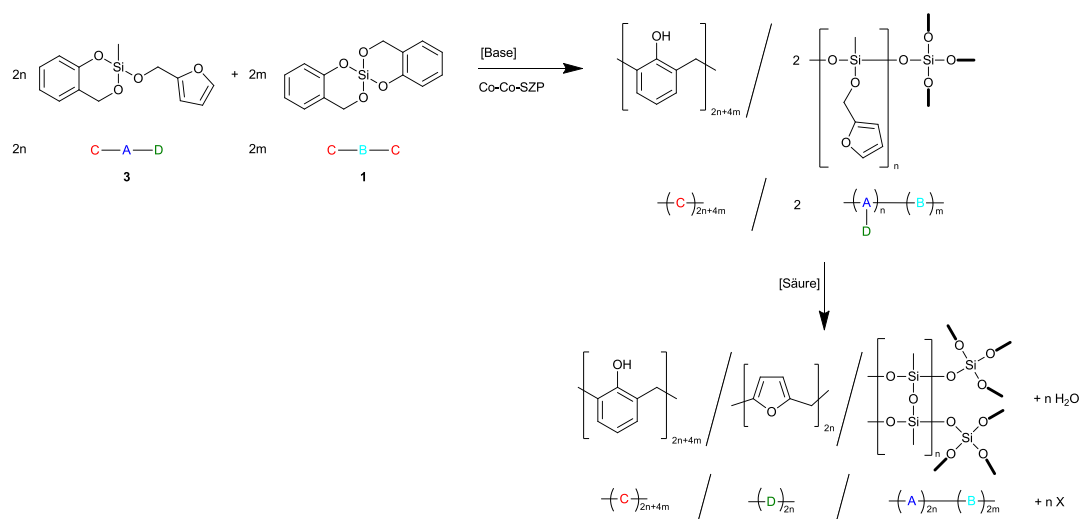
Die Festkörper-NMR-Spektren der durch thermisch induzierte als auch säuren- und basen-katalysierte simultane Mehrlingspolymerisation von Monomer **1** und **3** erhaltenen Hybridmaterialien sind mit der Zuordnung der Signale in Abbildung 15 zu sehen. Die ^{13}C -NMR-Spektren ähneln stark denen der Hybridmaterialien, die durch die Mehrlingspolymerisation von Monomer **3** erhalten wurden (vgl. Abbildung 8, Kapitel 3.2.3). Daher sei hier auf eine detaillierte Beschreibung aller Signale verzichtet. Allerdings sind die Signale der Furfurylalkohol-basierten Gruppen aufgrund ihrer, verglichen mit den Hybridmaterialien der Mehrlingspolymerisation von **3**, geringeren Konzentrationen deutlich schwächer zu erkennen als in deren Spektren. Weiterhin sind die Signale des nicht polymerisierten Furfuryloxy-Fragmentes der DBU-katalysierten simultanen Polymerisation deutlich breiter. Dies lässt auf eine eingeschränkte Beweglichkeit schließen.

In den ^{29}Si -NMR-Spektren sind zusätzlich zu den T-Signalen (vgl. Abbildung 8, Kapitel 3.2.3) auch Q-Signale zu sehen, welche auf Siliciumatome schließen lassen, die von vier Sauerstoffatomen umgeben sind. Dabei kann wie bei den T-Signalen je nach den am Sauerstoff gebundenen Resten zwischen Q_2 bei -90 ppm, Q_3 bei -100 ppm und Q_4 -Signalen bei -110 ppm unterschieden werden.^[149–151] Die Zuordnung der erhaltenen Signale im Bereich der

bewirken, könnte mit intermediär gebildeten Silanolgruppen erklärt werden. In Analogie zum basenkatalysierten Sol-Gel-Prozess tritt bei der basenkatalysierten Zwillingspolymerisation eine stärkere Netzwerkbildung auf. Durch die simultane Polymerisation mit Monomer **1** können durch dessen Reaktion zu Siliciumdioxid intermediär mehr Silanol- oder Silanolatgruppen gebildet werden als bei der basenkatalysierten Zwillingspolymerisation von Monomer **3** allein. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum des Hybridmaterials **TFA-DM1_Spiro50** zeigt einen zweiten Peak im Bereich der T-Signale bei tieferem Feld. Zusätzlich sind neben Q_4 - auch Q_3 - und Q_2 -Signale zu erkennen, wodurch auf eine höhere Anzahl von Si–O–R-Gruppen im Vergleich zum Hybridmaterial **DBU-DM1_Spiro50** geschlossen werden kann. Im Gegensatz zur thermisch induzierten und DBU-katalysierten simultanen Mehrlingspolymerisation liegt die Polymerisationstemperatur unter 100 °C, wodurch bei der Polymerisation des Furfuryloxy-Fragmentes frei werdendes Wasser im Hybridmaterial eingeschlossen werden kann und eine höhere Anzahl an Si–O–H-Gruppen zu erwarten ist. Bemerkenswert ist im Zusammenhang mit dem stark kondensierten anorganischen Netzwerk die Breite der Signale der monomeren Furfuryloxy-Fragmente des Hybridmaterials **DBU-DM1_Spiro50** im $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum. Diese deuten auf eine verminderte Beweglichkeit im Vergleich mit den Hybridmaterialien der basenkatalysierten Zwillingspolymerisation von Monomer **3** hin, obwohl bei letzterem die Furfuryloxy-Fragmente, den ^{29}Si -NMR-Ergebnissen zufolge, vermutlich noch zu einem größeren Anteil an die Siloxan-Kette gebunden sind.

Um die Zugänglichkeit der Furfuryloxy-Fragmente für eine weitere Reaktion zu untersuchen wurde das Hybridmaterial der basenkatalysierten simultanen Mehrlingspolymerisation (**DBU-DM1_Spiro50**) in Analogie zum Hybridmaterial der DBU-katalysierten Zwillingspolymerisation von Monomer **3** (vgl. Kapitel 3.2.3) gemörsert, in Dichlormethan suspendiert und mit Methansulfonsäure behandelt. Dabei trat bei Säurezugabe nur eine leichte Verfärbung ein. Das Hybridmaterial wurde abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Dabei wurde vereinfacht eine Reaktion nach Schema 20 erwartet. Aus den ^{29}Si -NMR-Spektren wird vermutet, dass das Furfuryloxy-Fragment nicht mehr an die anorganische Siloxan-Kette gebunden ist. Dennoch könnte Furfurylalkohol durch Säurezugabe zu PFA polymerisiert werden.

Die Festkörper-NMR-Spektren der beiden Hybridmaterialien sind zusammen mit den zugeordneten Strukturelementen in Abbildung 16 abgebildet. Auffällig ist dabei, dass sich die Spektren kaum unterscheiden. Auch nach der Behandlung mit Methansulfonsäure sind noch die Signale 15 und 18 im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 16, links) zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass die Furfuryloxy-Fragmente nicht zugänglich sind und bestätigt, dass ein kompakteres Netzwerk vorliegt als bei der basenkatalysierten Polymerisation von Monomer **3** allein.



Schema 20. Basenkatalysierte simultane Mehrlingspolymerisation der Monomere **1** und **3** und erwartetes Polymerisationsverhalten des erhaltenen Zwillingspräpolymers bei Behandlung mit Säure.

Auch die ^{29}Si -NMR-Spektren beider Hybridmaterialien unterscheiden sich wenig. Durch die Nachbehandlung mit Methansulfonsäure ist lediglich eine leichte Verschiebung zu höherem Feld zu erkennen. Unter der Annahme, dass sich das Signal aus T_2 - und T_3 -Signalen zusammensetzt, ist der Anteil der T_3 -Strukturen durch die Nachbehandlung leicht gestiegen.

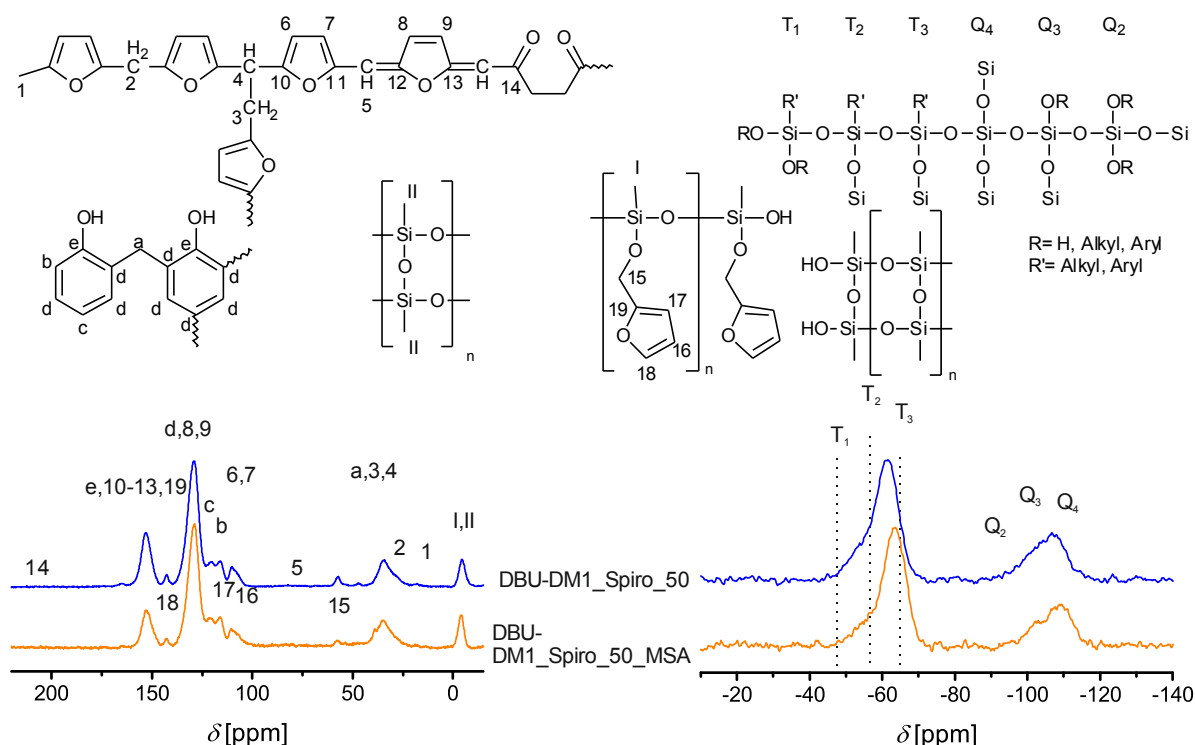


Abbildung 16. ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren (links) und ^{29}Si - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren (rechts) des Hybridmaterials, erhalten durch die DBU-katalysierte simultane Mehrlingspolymerisation von Monomer **1** und **3** sowie des mit MSA nachbehandelten Hybridmaterials und Zuordnung der Signale zu den enthaltenen Strukturelementen.^[125–128,149–152]

Dies deutet auf die Spaltung noch vorhandener Si–O–R-Gruppen hin, die durch die Zwillingspolymerisation von Si–O–CH₂–Furan-Fragmenten oder das Kondensieren von Si–O–H-

Gruppen hervorgerufen werden kann. Im Gegensatz zu dem Hybridmaterial der basenkatalysierten Zwillingspolymerisation von Monomer **3** wird durch die basenkatalysierten simultane Mehrlingspolymerisation ein kompakteres Hybridmaterial erhalten, bei dem die reaktiven Furfuryloxy-Gruppen unter den gewählten Bedingungen nicht mehr zugänglich sind. Die stärkere Kondensation und die Verknüpfung des Siloxan-Polymers mit dem Siliciumdioxid spiegelt sich auch in der thermischen Stabilität der Materialien wider (Abbildung 17). Die Rückstände bei der Verbrennung der organischen Bestandteile im Luftstrom liegen zwischen 20.8 und 23.8 %. Dies liegt sehr nah bei den theoretischen Werten von 22.5 % für die basenkatalysierte bzw. 22.9 % für die thermisch induzierte und säurekatalysierte simultane Mehrlingspolymerisation (Tabelle 4, Abbildung 17).

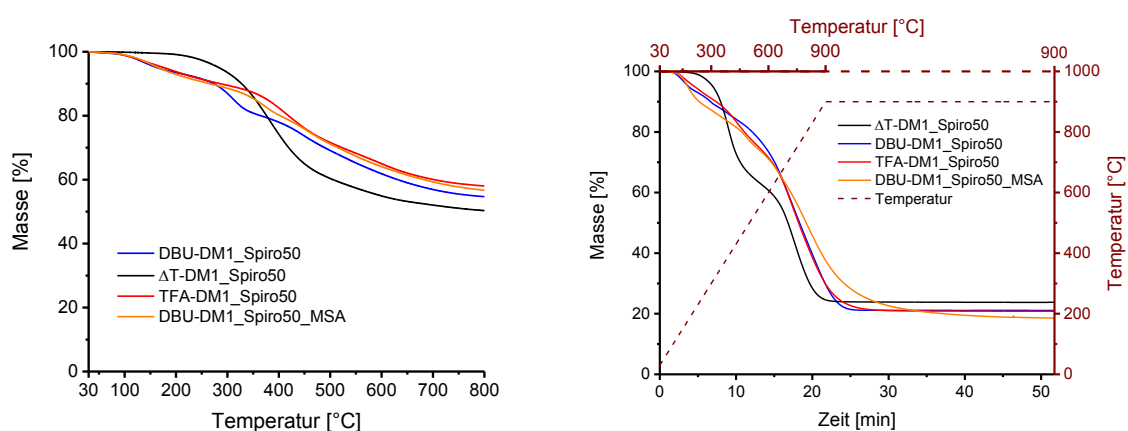


Abbildung 17. Thermogravimetrische Analyse der Hybridmaterialien, erhalten durch unterschiedlich katalysierte simultane Mehrlingspolymerisation der Monomere **1** und **3**, unter He (links; Heizrate 10 K min^{-1} , Heliumstrom 20 mL min^{-1}) und unter Luft (rechts; Heizrate 40 K min^{-1} , Luftstrom 20 mL min^{-1}) zur Bestimmung des Siliciumdioxidanteils des Hybridmaterials.

Die anorganischen Komponenten der säuren- und basenkatalysierten simultanen Mehrlingspolymerisation zeigen eine fast identische Stabilität, woraus geschlossen wird, dass durch eine Anbindung an das Siliciumdioxid-Netzwerk die Abbaureaktionen der Siloxan-Komponente der basenkatalysierten Polymerisation, im Vergleich zum SiO_2 -freien Hybridmaterial, unterdrückt werden. Auch die Masseverluste beim Pyrolysieren der Hybridmaterialien unter Heliumstrom liegen sehr eng beieinander. Das Hybridmaterial der thermisch induzierten simultanen Mehrlingspolymerisation zeigt hier den höchsten Masseverlust. Da diese Probe jedoch den höchsten anorganischen Anteil aufweist, scheinen die organischen Polymere weniger stark vernetzt zu sein und daher eine geringere Kohlenstoffausbeute zu haben. Es wird demnach geschlussfolgert, dass es bei der basenkatalysierten SMP zu einer co-co-SZP kam, wobei Furfurylalkohol teilweise abgespalten und im Hybridmaterial eingeschlossen wurde. Bei der thermisch induzierten und säurekatalysierten SMP wird von dem Grenzfall einer Homo-Co-Co SMP ausgegangen.

3.2.6 Umwandlung in poröse Kohlenstoffe und poröses Siliciumdioxid

Ähnlich wie die Hybridmaterialien der Mehrlingspolymerisation von Monomer **3** und die Phenolharz/Siliciumdioxid-Hybridmaterialien der Zwillingspolymerisation von Monomer **1**, können die Hybridmaterialien zu porösem Siliciumdioxid oxidiert oder durch inertes Erhitzen und Herauslösen des Siliciumdioxids in porösen Kohlenstoff umgewandelt werden. Die Porengrößen der einzelnen porösen Materialien können dabei als Indiz für die Domänengröße der jeweils anderen Komponente im Hybridmaterial gesehen werden. In Abbildung 18 sind die Stickstoffsorptionsisothermen und die daraus ermittelten Porenradienverteilungen der porösen Siliciumdioxidmaterialien abgebildet und in Tabelle 5 die Porenvolumina und spezifischen Oberflächen zusammengefasst.

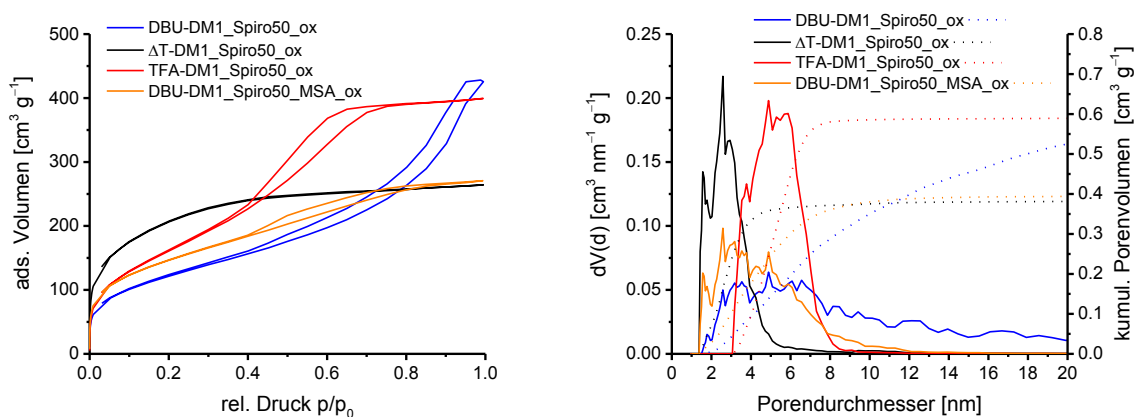


Abbildung 18. Stickstoffsorptionsisothermen (links) und Porenradienverteilungen (rechts; berechnet aus dem Adsorptionsast der Isothermen mit der NLDFT-Methode für zylindrische Poren) der porösen Siliciumdioxide, die aus den Hybridmaterialien der simultanen Mehrlingspolymerisation von Monomer **1** und **3** erhalten wurden.

Die Sorptionsisothermen des Siliciumdioxids aus den unterschiedlich katalysiert polymerisierten Hybridmaterialien ähneln stark den aus den jeweiligen Hybridmaterialien der Mehrlingspolymerisation von Monomer **3** allein erhaltenen, weswegen hier auf eine detaillierte Beschreibung der Isothermen verzichtet wird. Die errechneten spezifischen Oberflächen liegen etwas höher und die Porenvolumina in einem ähnlichen Bereich. Es zeigt sich, dass auch hier für die thermisch induzierte simultane Mehrlingspolymerisation das Siliciumdioxid mit der höchsten spezifischen Oberfläche und den kleinsten Poren erhalten wird. Die Porenradien des Siliciumdioxids aus der säurekatalysierten simultanen Mehrlingspolymerisation liegen etwas unter denen der Mehrlingspolymerisation von Monomer **3** allein, wodurch höhere spezifische Oberflächen sowie kleinere Porenvolumina resultieren. Die breiteste Verteilung und größten Porenradien zeigt die Siliciumdioxidprobe, die aus dem Hybridmaterial der basenkatalysierten simultanen Mehrlingspolymerisation erhalten wurde. Der deutlichste Unterschied wird bei dem Siliciumdioxid aus der basenkatalysierten simultanen Mehrlingspolymerisation mit anschließender Säurebehandlung beobachtet. Für die Probe **DBU-**

DM1_Spiro50_MSA_ox ist die spezifische Oberfläche ähnlich der Probe **DBU-DM1_Spiro50_ox** und es werden Poren mit Radien im gesamten Bereich, besonders zwischen 1 und 30 nm beobachtet. Im Vergleich dazu unterscheidet sich die Probe **DBU-DM1_MSA_ox** deutlich von **DBU-DM1_ox**. Dies bestätigt die Vermutung, dass sich durch die simultane Mehrlingspolymerisation mit Monomer **1** ein stabileres Netzwerk ausgebildet hat als durch die Mehrlingspolymerisation von Monomer **3** allein. Weiterhin wurde nachgewiesen, dass es nicht zu einer nachträglichen Polymerisation des Furfuryloxy-Fragmentes kam und die Hybridmaterialien vor und nach Behandlung mit Säure ähnliche molekulare Strukturen aufweisen, weswegen auch eine ähnliche Strukturierung und daher ähnliche Sorptionsdaten der beiden resultierenden Siliciumdioxidmaterialien zu erwarten sind.

Tabelle 5. Porositätseigenschaften der Siliciumdioxidmaterialien, erhalten durch Oxidation der Hybridmaterialien der simultanen Mehrlingspolymerisation von Monomer **1** und **3**, ermittelt durch Stickstoffsorption und Auswertung nach BET und NLDFT.

Probe	spez. Oberfläche [m ² g ⁻¹]		Poren- volumen [cm ³ g ⁻¹]	Mikroporen- volumen [cm ³ g ⁻¹]	Mikroporen- anteil [%]
	BET	NLDFT			
TFA-DM1_Spiro50_ox	614	466	0.593	–	0
DBU-DM1_Spiro50_ox	437	352	0.629	0.005	0.8
ΔT-DM1_Spiro50_ox	735	573	0.384	0.065	16.9
DBU-DM1_Spiro50_MSA_ox	523	414	0.399	0.027	6.8

Bei den Stickstoffsorptionsmessungen der Kohlenstoffmaterialien, die aus den Hybridmaterialien der simultanen Mehrlingspolymerisation erhalten wurden, traten ungewöhnlich lange Messzeiten selbst bei kleinen Probeneinwaagen auf. Dies könnte auf eine Wechselwirkung des Messgases mit den Kohlenstoffoberflächen hindeuten. Für verlässlichere Werte sollten die Messungen daher mittels Argonsorption wiederholt werden, da Argon weniger mit Kohlenstoffoberflächen wechselwirkt als Stickstoff. Die Stickstoffsorptionsisothermen und die daraus errechneten Porenradienverteilungen sind in Abbildung 19 dargestellt. Tabelle 6 fasst die ermittelten spezifischen Oberflächen und die Porenvolumina zusammen. Die unterschiedlichen Kohlenstoffe zeigen untereinander einen ähnlichen Trend der Porenradien, wie er für die jeweiligen Siliciumdioxidmaterialien und ebenfalls in den Kohlenstoffen aus den Hybridmaterialien der jeweils gleich katalysierten Mehrlingspolymerisation von Monomer **3** gefunden wird. Allerdings liegen die Werte der spezifischen Oberflächen und Porenvolumina deutlich niedriger als die der Kohlenstoffe aus den Hybridmaterialien der Mehrlingspolymerisation von Monomer **3**. Aus den Hybridmaterialien der thermisch induzierten simultanen Mehrlingspolymerisation von Monomer **1** und **3** werden die Kohlenstoffe mit dem größten Mikroporenanteil erhalten, während aus den Hybridmaterialien der DBU-katalysierten simultanen Mehrlingspolymerisation von Monomer **1** und **3** die Kohlenstoffe mit den größten

Poren erhalten werden. Dies spiegelt sich auch in den spezifischen Oberflächen wider. Während für die Probe **Δ T-DM1_Spiro50_C** die höchsten spezifischen Oberflächen gefunden werden, zeigt die Probe **DBU-DM1_Spiro50_C** deutlich niedrigere Werte. Ähnlich den unter Kapitel 3.2.4 beschriebenen Kohlenstoffen werden für das Kohlenstoffmaterial **DBU-DM1_Spiro50_MSA_C** die niedrigste Oberfläche und sehr kleine Poren gefunden.

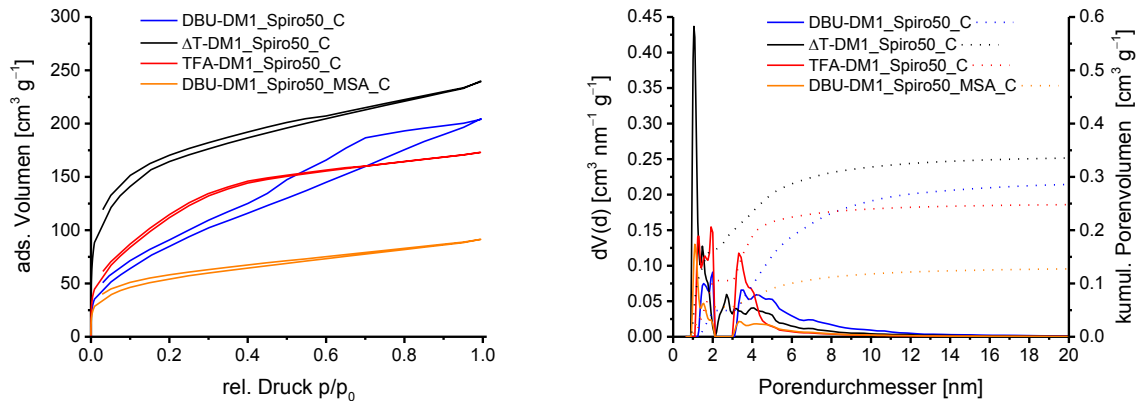


Abbildung 19. Stickstoffsorptionsisothermen (links) und Porenradienverteilungen (rechts; berechnet aus dem Adsorptionsast der Isothermen mit der QSDFT-Methode^[148] für zylindrische Poren und Schlitzporen) der porösen Kohlenstoffmaterialien, die aus Hybridmaterialien der simultanen Mehrlingspolymerisation von Monomer **1** und **3** erhalten wurden.

Die Porenradien der porösen Kohlenstoff- und Siliciumdioxidmaterialien, erhalten aus den Hybridmaterialien der simultanen Mehrlingspolymerisation von Monomer **1** und **3**, können als Indiz gewertet werden, dass die Strukturdomänen in den Hybridmaterialien ähnlich sind wie die, die durch die Mehrlingspolymerisation von Monomer **3** erhaltenen. Durch die thermisch induzierte Polymerisation wird der Gelpunkt schneller erreicht, wodurch die Zeit für die Phasenseparation geringer ist und etwas geringere Domänengrößen zugänglich sind. Vermutlich sind auch die erhaltenen Polymere besser vernetzt. Im Gegensatz dazu führt die basenkatalysierte Polymerisation von Monomer **3** zu einem linearen Polymer, wodurch der Gelpunkt bei der Polymerisation später erreicht wird, daher die Zeit für die Phasenseparation höher ist und vermutlich etwas größere Strukturdomänen erhalten werden.

Tabelle 6. Porositätseigenschaften der porösen Kohlenstoffmaterialien, erhalten durch Carbonisieren der Hybridmaterialien der simultanen Mehrlingspolymerisation von **1** und **3** und Herauslösen des Siliciumdioxids mit Flusssäure, ermittelt durch Stickstoffsorption und Auswertung nach BET und QSDFT.

Probe	Rück- stand TGA [%]	spez. Oberfläche [m ² g ⁻¹]		Poren- volumen [cm ³ g ⁻¹]	Mikroporen- volumen [cm ³ g ⁻¹]	Mikroporen- anteil [%]
		BET	QSDFT			
TFA-DM1_Spiro50_C	0	422	271	0.251	0.105	41.8
DBU-DM1_Spiro50_C	0	321	232	0.296	0.049	16.6
ΔT-DM1_Spiro50_C	0.3	587	429	0.343	0.164	47.8
DBU-DM1_Spiro50_MSA_C	0	142	142	0.131	0.056	42.7

3.3 Zwillingspolymerisation auf Graphit

Durch Zwillingspolymerisation auf Graphit sollte untersucht werden, ob auf diesem Weg Kompositmaterialien aus Graphit und porösem Kohlenstoff zugänglich sind. Dafür sollte zunächst die Polymerisation von Monomer **1** auf der Oberfläche von Graphit durchgeführt werden. Das Phenolharz/Siliciumdioxid-Hybridmaterial der Beschichtung der Graphitpartikel sollte durch Carbonisieren und Herauslösen des Siliciumdioxids, wie in Kapitel 2.7.1 beschrieben in porösen Kohlenstoff umgewandelt werden (siehe Abbildung 20). Das Graphitsubstrat sollte durch diesen Prozess unbeeinflusst bleiben. Zentrale Aspekte der folgenden Ergebnisse wurden bereits in der Zeitschrift *Chemical Communications* veröffentlicht.^[44]

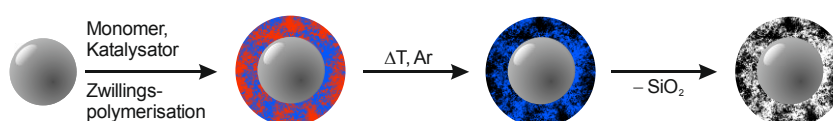
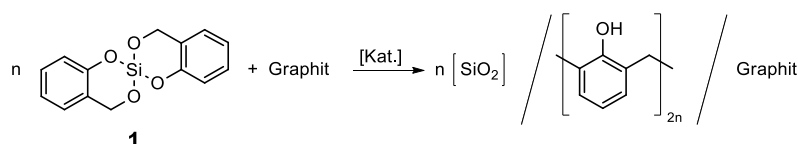


Abbildung 20. Schematische Darstellung der Erzeugung von Kompositmaterialien aus porösem Kohlenstoff und Graphit durch Zwillingspolymerisation auf der Graphitoberfläche und anschließende Umwandlung der Hybridmaterialbeschichtung in porösen Kohlenstoff.

3.3.1 Voruntersuchungen

Die ersten Untersuchungen zur Zwillingspolymerisation von Monomer **1** auf Graphitpartikeln nach Schema 21 wurden in Anlehnung an die Polymerisation auf Siliciumdioxidpartikeln durchgeführt.^[118]



Schema 21. Allgemeine Reaktionsgleichung der Polymerisation des Zwillingsmonomers 2,2'-Spiro[4H-1,3,2-benzodioxasilin] (**1**) in Gegenwart von Graphit.

Zunächst wurden Graphitpartikel in einer Lösung von Methansulfonsäure in Dichlormethan suspendiert, gerührt und anschließend das Dichlormethan am Rotationsverdampfer entfernt. Die beladenen Partikel wurden in Toluol redispergiert und anschließend bei Raumtemperatur eine Lösung des Monomers **1** zugegeben. Nach 64 h wurden die Partikel abzentrifugiert, gewaschen und untersucht. Durch thermogravimetrische Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die erhaltenen Hybridmaterialien einen Siliciumdioxidgehalt von etwa 11 m% haben (siehe Abbildung A 5, Anhang), was im vorliegenden System auf einen vollständigen Umsatz von Monomer **1** schließen lässt. In rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen des erhaltenen Hybridmaterials (siehe Abbildung 21) konnten, im Vergleich zu den reinen plättchenförmigen Graphitpartikeln, zusätzlich viele sphärische Partikel gefunden werden. Die Polymerisation des Monomers **1** fand demnach nicht auf den Graphitplättchen, sondern größtenteils separat als Fällungspolymerisation statt.

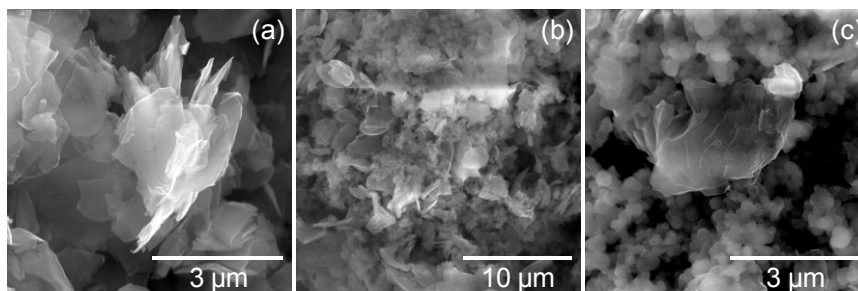
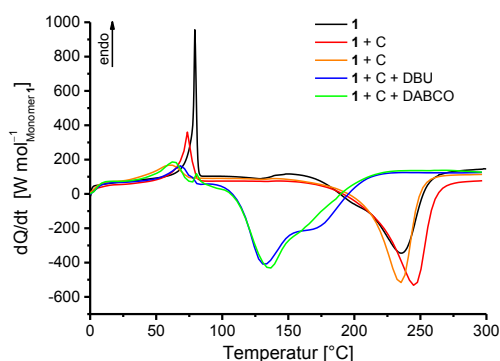


Abbildung 21: REM-Aufnahmen des eingesetzten Graphits (a), verglichen mit dem Hybridmaterial, erhalten durch säurekatalysierte Zwillingspolymerisation von **1** in Gegenwart von Graphit (b,c).

Da die Zwillingspolymerisation des Monomers **1** auch rein thermisch induziert^[14] und katalysiert durch Basen verlaufen kann, wurde mithilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie untersucht, welchen Einfluss Graphit bzw. Graphit in Gegenwart einer Base auf die Polymerisation des Monomers haben (siehe Abbildung 22).



Probe	Onset [°C]	Peak [°C]
1	197	236
1 + C	211	245
1 + C	208	235
1 + C + DBU	111	132
1 + C + DABCO	109	135

Abbildung 22. Thermogramme der DSC-Untersuchungen der Polymerisation von Monomer **1** allein, in Gegenwart von Graphit, sowie in Gegenwart von Graphit und den Basen DBU oder DABCO (Heizrate 10 K min⁻¹, Stickstoffstrom 50 mL min⁻¹). Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[44], Copyright 2012, The Royal Society of Chemistry.

Im Thermogramm der DSC-Untersuchung von **1** ist zunächst ein endothermer Peak bei 79 °C (Onset 77 °C) zu erkennen, der dem Schmelzvorgang entspricht. Beginnend bei etwa 160 °C ist ein exothermer Prozess mit einer Onsettemperatur von 197 °C und einer Peaktemperatur von 236 °C zu erkennen, der durch die Polymerisation verursacht wird. Durch die Zugabe weiterer Substanzen wird das thermische Verhalten des Monomers verändert. Von besonderem Interesse ist dabei der Einfluss auf den exothermen Peak. Wird Monomer **1** zusammen mit Graphitpartikeln mittels DSC untersucht, so verschiebt sich der Onset der Polymerisation je nach Verhältnis zu höheren Temperaturen (208 °C bzw. 211 °C), die Polymerisation wird demnach durch die Graphitzugabe gehindert. Dies wird auch bei anschließenden thermisch induzierten Polymerisationsversuchen deutlich, die einen unvollständigen Umsatz von Monomer **1** auch nach 3 h bei 220 °C zeigen, was in den thermogravimetrischen Untersuchungen der erhaltenen Hybridmaterialien zu sehen ist. Bei vollständigem Umsatz sollten die Hybridmaterialien etwa 11 m% Siliciumdioxid enthalten. Je

nach Konzentration der Monomerlösung werden jedoch nur 5 bzw. 6 m% (siehe Abbildung A 5, Anhang) Rückstand bei den TG-Untersuchungen erhalten. Werden Monomer **1** und Graphit zusammen mit einer Base wie 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) oder 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) in einen Tiegel eingewogen und mittels DSC untersucht, so ist zu sehen, dass die Onsettemperatur des exothermen Peaks auch im Vergleich zur Polymerisation des reinen Monomers deutlich herabgesetzt wird. Die Thermogramme der DSC-Untersuchungen sind ebenfalls in Abbildung 22 dargestellt, weisen untereinander einen ähnlichen Verlauf auf und liegen in einem ähnlichen Bereich wie er für Monomer **1** mit den Basen allein gefunden wird. Die Onsettemperatur der Polymerisation wird auf etwa 110 °C reduziert. Beide Basen eignen sich demnach dazu, die Zwillingspolymerisation von Monomer **1** in Gegenwart von Graphitpartikeln zu katalysieren.

3.3.2 Basenkatalysierte Zwillingspolymerisation auf Graphit

Die Synthese der Hybridmaterialien auf Graphit erfolgte durch eine basenkatalysierte Polymerisation in Suspension. Dazu werden das Zwillingsmonomer **1**, Graphit und eine Base vorgelegt und in einem geeigneten, hochsiedenden Lösungsmittel bei 160 °C polymerisiert. Die Hybridmaterialien werden abzentrifugiert, gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 110 °C getrocknet. Die auf diesem Weg mit einem 1:1-Massenverhältnis von Monomer zu Graphit erhaltenen Materialien unterscheiden sich untereinander in ihrer Morphologie, wie in den REM-Aufnahmen in Abbildung 23 zu sehen ist. Während bei der Verwendung von DBU als Katalysator neben den beschichteten Graphitpartikeln auch kugelförmige Partikel zu sehen sind, so ist das bei der Nutzung von DABCO nicht der Fall.

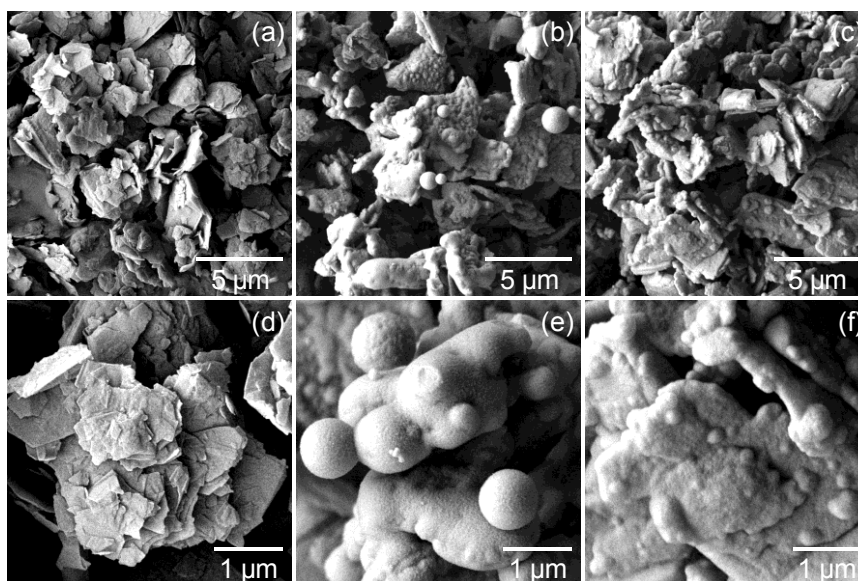


Abbildung 23. REM-Aufnahmen des eingesetzten Graphits (a,d), verglichen mit den Hybridmaterialien, erhalten durch basenkatalysierte Zwillingspolymerisation von Monomer **1** auf Graphit, katalysiert durch DBU (b,e) und DABCO (c,f). Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[44], Copyright 2012, The Royal Society of Chemistry.

Diese kugelförmigen Partikel ähneln der Morphologie der Hybridmaterialien, die aus der Fällungspolymerisation des Monomers **1** erhalten werden, woraus geschlussfolgert wird, dass sie durch die, in Konkurrenz zur Beschichtung von Graphit stehenden Fällungspolymerisation, entstanden sind. Die Kohlenstoffgehalte der Hybridmaterialien, erhalten durch DBU- oder DABCO-katalysierte Zwillingspolymerisation auf Graphit, wurden mittels quantitativer Elementaranalyse bestimmt und weichen nur um 0.2 % voneinander ab. Die Siliciumdioxidgehalte wurden durch thermogravimetrische Untersuchungen in Luft ermittelt und weichen lediglich um 0.1 % voneinander ab (vgl. Abbildung 24, Tabelle 7).

Tabelle 7. Zusammensetzung der durch basenkatalysierte Zwillingspolymerisation auf Graphit erzeugten Hybridmaterialien, ermittelt durch quantitative Elementaranalyse und thermogravimetrische Analyse.

Probe	Anteil Monomer 1 [%]	Kohlenstoffgehalt [%]		SiO ₂ -Anteil [%]	
		ber.	gef.	ber.	gef.
Graphit	0	100	99.5	0	0
DABCO-Gr_Spiro10	10	95.7	94.9	2.2	1.8
DABCO-Gr_Spiro30	30	88.2	87.7	6.6	4.8
DABCO-Gr_Spiro50	50	80.6	80.4	11.0	11.1
DABCO-Gr_Spiro70	70	73.1	73.1	15.4	15.5
DABCO-Gr_Spiro91	91	65.1	65.2	20.1	20.0
DBU-Gr_Spiro50	50	80.6	80.2	11.0	11.0

Die Zusammensetzung beider Proben ist demnach nahezu identisch. Da der Umsatz unabhängig vom Katalysator ist und bei der Verwendung von DABCO als Katalysator weniger Hybridmaterial neben den beschichteten Graphitpartikeln gefunden wurde, wurde für die weiteren Materialsynthesen DABCO als Katalysator verwendet.

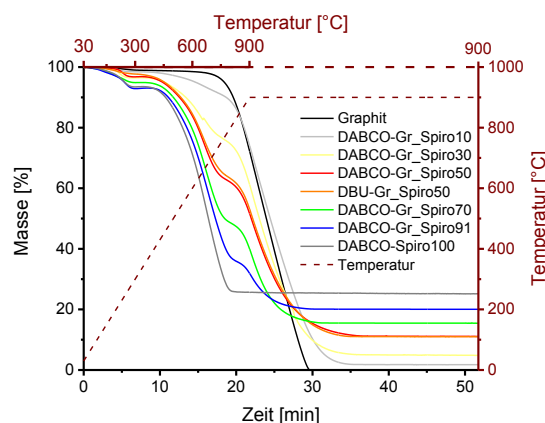


Abbildung 24. Thermogravimetrische Analysen der Hybridmaterialien, erhalten durch Zwillingspolymerisation von **1** auf Graphit unter Luft zur Bestimmung des Siliciumdioxidanteils des Hybridmaterials (Heizrate 40 K min⁻¹, 30 min Haltezeit, Luftstrom 20 mL min⁻¹). Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[44], Copyright 2012, The Royal Society of Chemistry.

In den TG-Kurven (Abbildung 24) lassen sich bei den mit Hybridmaterial beschichteten Graphitproben drei Stufen identifizieren. Durch Vergleichsmessungen des eingesetzten Graphits (Graphit KS4, BASF SE) und des durch Fällungspolymerisation erzeugten graphit-freien Hybridmaterials (**DABCO-Spiro100**) lassen sich die ersten beiden Stufen des Masseverlustes bei der Verbrennung den organischen Bestandteilen des Hybridmaterials und die dritte Stufe der Verbrennung des Graphits zuordnen. Die Verhältnisse der Masseverluste und der Anteil des Rückstandes spiegeln das Verhältnis beider Komponenten wider. Bei dem Rückstand handelt es sich um den anorganischen Teil des Hybridmaterials: das Siliciumdioxid. Die Tatsache, dass die berechneten Kohlenstoffgehalte und Siliciumdioxid-anteile sehr gut mit den gefundenen Werten übereinstimmen, kann als Hinweis auf eine vollständige Polymerisation von Monomer **1** gesehen werden.

Um die molekulare Struktur der Proben zu untersuchen, wurde die Probe **DABCO-Gr_Spiro50** mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei zeigte sich, dass das Graphit-substrat die NMR-Messungen stört. Es konnte nur ein $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum mit zwei sehr verbreiterten Peaks und einem sehr schlechten Signal-Rausch-Verhältnis erhalten werden (Abbildung 25). Das Signal bei etwa 0–60 ppm kann auf aliphatische CH_2 -Brücken zurückgeführt werden, während zwischen 60 und 180 ppm die Signale aller aromatischen Kohlenstoffe des Phenolringes und des Graphits zu finden sind. ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren zeigten keine Signale (siehe Abbildung A 6 im Anhang).

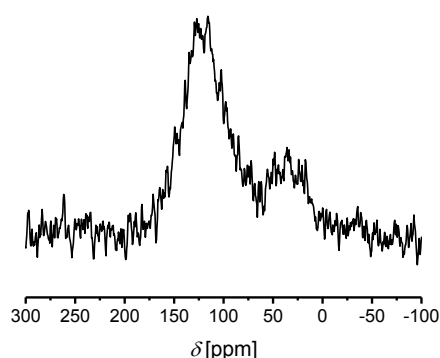


Abbildung 25. $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum des Hybridmaterials, erhalten durch DABCO-katalysierte Zwillingspolymerisation von 50 m% Monomer **1** auf Graphit.

In ATR-FTIR-spektroskopischen Untersuchungen konnten ebenfalls keine charakteristischen Schwingungen für das Hybridmaterial erhalten werden, da es im gesamten Bereich zu einer starken Absorption der IR-Strahlung kam (siehe Abbildung A 7, Anhang). Durch Raman-Spektroskopie können keine Informationen über die Zusammensetzung des Hybridmaterials gewonnen werden, da durch das Hybridmaterial Photolumineszenz hervorgerufen wird. Dies konnte durch *in-situ* Raman-spektroskopische Untersuchungen der thermisch induzierten Zwillingspolymerisation von Monomer **1** (siehe Abbildung A 8, Anhang) und durch

Untersuchung des Hybridmaterials aus einem Referenzexperiment bestätigt werden. Im Raman-Spektrum des beschichteten Hybridmaterials können jedoch die D-Bande bei 1345 cm^{-1} und die G-Bande bei 1573 cm^{-1} identifiziert werden, welche beide durch das Graphitsubstrat verursacht werden (siehe Abbildung 26). Die G-Bande lässt sich auf sp^2 -Kohlenstoffe zurückführen, während die D-Bande durch ungeordnete Strukturen verursacht wird.^[155] Über das Verhältnis dieser beiden Banden lassen sich Rückschlüsse auf die Anzahl der Defekte im Graphit ziehen.

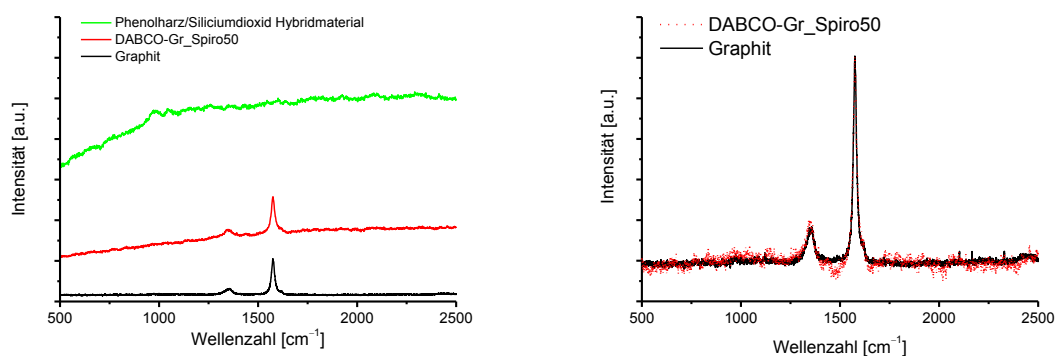


Abbildung 26. Links: Raman-Spektrum des Hybridmaterials, erhalten durch DABCO-katalysierte Zwillingspolymerisation von 50 m% Monomer **1** auf Graphit (rot), verglichen mit den Raman-Spektren des eingesetzten Graphits (schwarz) und des reinen Phenolharz/Siliciumdioxid-Hybridmaterials (grün). Rechts: Vergleich der Intensität und Lage der D- und G-Bande des eingesetzten Graphits und des mit Hybridmaterial beschichteten Graphits nach Abzug der Photolumineszenz. Aufgenommen mit einem Laser mit 514 nm Wellenlänge. Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[44], Copyright 2012, The Royal Society of Chemistry.

Ein Vergleich des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G des eingesetzten Graphitsubstrates mit dem des mit Hybridmaterial beschichteten Graphits zeigt keine signifikanten Veränderungen. Zusammen mit dem Befund, dass in röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchungen der Reflex des Graphits unverändert bleibt (Abbildung A 9, Anhang), kann geschlossen werden, dass das Graphitsubstrat durch die Zwillingspolymerisation nicht geschädigt wird.

Die Zusammensetzung der Beschichtung wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Dabei handelt es sich um eine Methode zur Oberflächencharakterisierung mit nur wenigen Nanometern Eindringtiefe. Durch XPS-Untersuchungen können somit Informationen über die Elementzusammensetzung und die Bindungszustände der einzelnen Atome im oberflächennahen Bereich erhalten werden. In den Übersichtsspektren (siehe Abbildung 27) sind für das Graphitsubstrat zwei Peaks zu erkennen: der C 1s und ein deutlich intensitätsärmerer O 1s Peak. Für die mit 50 m% Monomer **1** beschichtete Probe sind neben einer deutlichen Intensitätszunahme des O 1s Peaks auch weitere Peaks, die sich auf Silicium und Stickstoff zurückführen lassen, zu erkennen. Der N 1s Peak deutet darauf hin, dass Spuren des Katalysators in der Hybridmaterialbeschichtung enthalten sind. Die genauere Auswertung des C 1s Peaks zeigt, dass nach der Beschichtung ein deutlich

höherer Anteil an sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffspezies neben dem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff zu finden ist. Auch ein Komponentenpeak, der $C-OH$ -Gruppen zugeordnet werden kann, ist zu erkennen. Dies bestätigt, dass sich die Oberfläche verändert hat, und es demnach zu einer Beschichtung des Graphits kam.

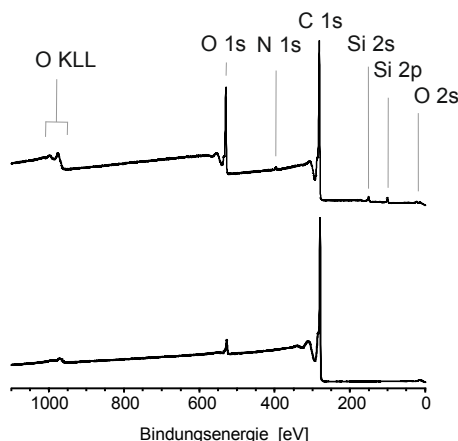


Abbildung 27. XPS-Übersichtsspektren des Graphitsubstrats (unten) und des Hybridmaterials, erhalten durch DABCO-katalysierte Zwillingspolymerisation von 50 m% Monomer **1** auf Graphit (oben). Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[44], Copyright 2012, The Royal Society of Chemistry.

Für Aussagen zur Morphologie mit Hybridmaterial beschichteter Proben wurden REM-Untersuchungen durchgeführt (siehe Abbildung 28). Dabei konnte eine Zunahme der Dicke der Partikel festgestellt werden.

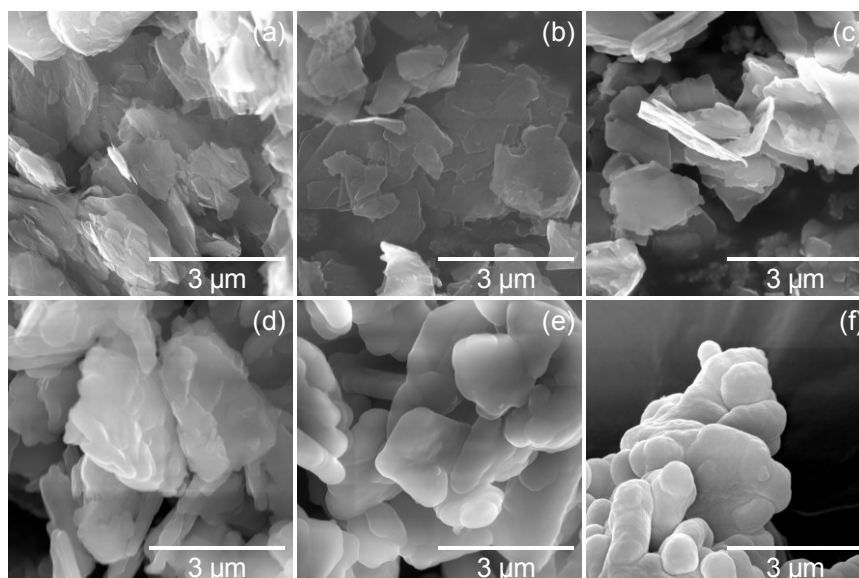


Abbildung 28. REM-Aufnahmen des eingesetzten Graphits (a) und der Hybridmaterialien, die durch DABCO-katalysierte Zwillingspolymerisation von Monomer **1** auf Graphit mit 10 m% (b), 30 m% (c), 50 m% (d), 70 m% (e) und 91 m% (f) Monomer **1** hergestellt wurden. Die Proben wurden vor der Messung mit ca. 20 nm Platin besputtert.

Für die Probe **DABCO-Gr_Spiro10** lässt sich die Beschichtung durch die REM-Aufnahmen nicht zweifelsfrei belegen. Bei der Probe **DABCO-Gr_Spiro91** wurden vereinzelt auch separate Partikel beobachtet, die sich vermutlich auf die Fällungspolymerisation von Monomer **1**

zurückführen lassen. Um weitere Aussagen zur Morphologie und Nanostrukturierung der erhaltenen Hybridmaterialien treffen zu können, wurden die Proben mittels Transmissionselektronenmikroskopie weiter untersucht. In Hellfeld-TEM-Untersuchungen der Probe **DABCO-Gr_Spiro50** sind Pulverteilchen mit einer Größe im unteren μm -Bereich zu erkennen, welche Graphitpartikel beinhalten, die von einer amorphen Schicht umhüllt sind (siehe Abbildung 29).

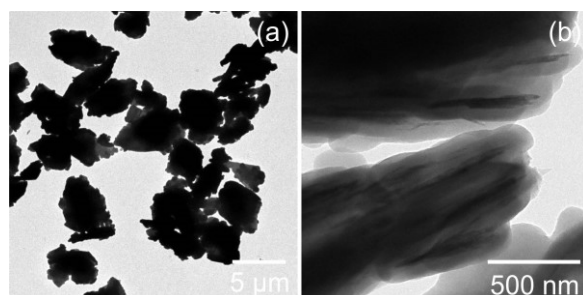


Abbildung 29. Hellfeld-TEM-Aufnahmen der Hybridmaterialien, die durch DABCO-katalysierte Zwillingspolymerisation von Monomer **1** auf Graphit im Verhältnis $m_{\text{Spiro}} : m_{\text{Graphit}} = 1:1$ erhalten wurden.

Um genauere Aussagen über die Dicke und Zusammensetzung der Hybridmaterialschiicht treffen zu können, wurden die Proben in ein Harz gebettet und mit einem Mikrotom Ultradünnschnitte angefertigt. Diese wurden anschließend mittels HAADF-STEM untersucht (siehe Abbildung 30). Dabei werden Elemente mit höherer Ordnungszahl sowie dichtere Stellen heller dargestellt.

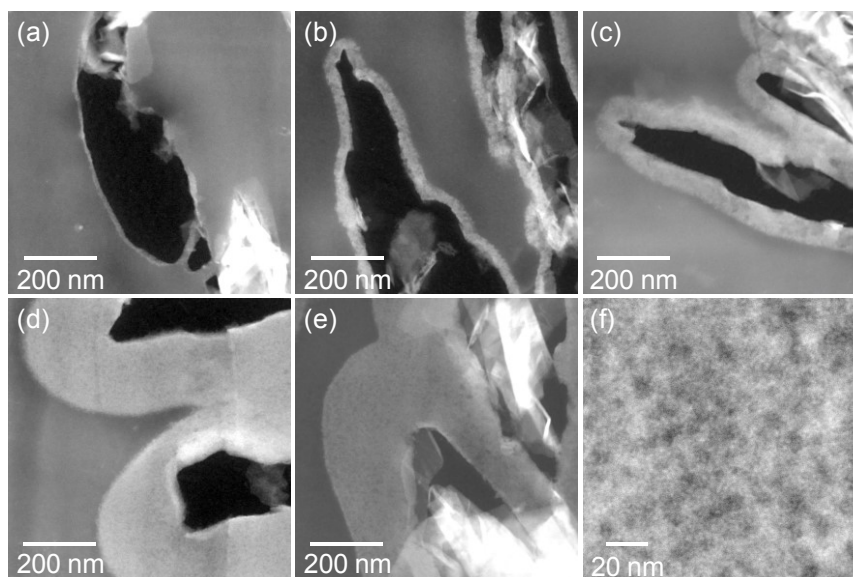


Abbildung 30. HAADF-STEM-Aufnahmen der Hybridmaterialien, die durch DABCO-katalysierte Zwillingspolymerisation von Monomer **1** auf Graphit mit 10 m% (a), 30 m% (b), 50 m% (c), 70 m% (d) und 91 m% (e) Monomer **1** hergestellt wurden. (f) zeigt exemplarisch die Nanostrukturierung der Hybridmaterialschiicht in einer höheren Auflösung. Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[44], Copyright 2012, The Royal Society of Chemistry.

Bei der Probenpräparation sind die Graphitpartikel zum Großteil herausgerissen, weswegen teilweise nur die Beschichtung der Partikel zu erkennen ist. Es zeigt sich dennoch klar, dass mit steigender Konzentration an Monomer **1** die Beschichtungsdicke zunimmt. Weiterhin

wurden auch für die Probe **DABCO-Gr_Spiro10** keine Graphitplättchen ohne Beschichtung oder mit Defekten in der Beschichtung beobachtet. In allen Fällen wurden im Hybridmaterial co-kontinuierliche siliciumarme und siliciumreiche Bereiche gefunden. Die Domänengrößen liegen im Bereich von 2–3 nm, wie es für die Hybridmaterialien aus der thermisch induzierten oder säurekatalysierten Polymerisation von Monomer **1** bekannt ist.^[12,14]

3.3.3 Umwandlung der Hybridmaterialien in poröse Kohlenstoff/Graphit-Komposite

Die Umwandlung der Hybridmaterialien in Kohlenstoff/Siliciumdioxid/Graphit-Kompositmaterialien erfolgte durch Pyrolyse in Argonatmosphäre bei 800 °C. Das Siliciumdioxid lässt sich anschließend durch Behandlung mit Flusssäure oder Natronlauge entfernen.^[12,118] Die Morphologie der Kohlenstoff/Siliciumdioxid/Graphit- sowie der Kohlenstoff/Graphit-Komposite wurde mittels Elektronenmikroskopie untersucht. Abbildung 31 zeigt die Ergebnisse exemplarisch für das Hybridmaterial **DABCO-Gr_Spiro50**. Sowohl nach dem Carbonisieren (Abbildung 31 b, e) als auch nach anschließendem Herauslösen des Siliciumdioxids mit Natronlauge bleibt die Morphologie unverändert.

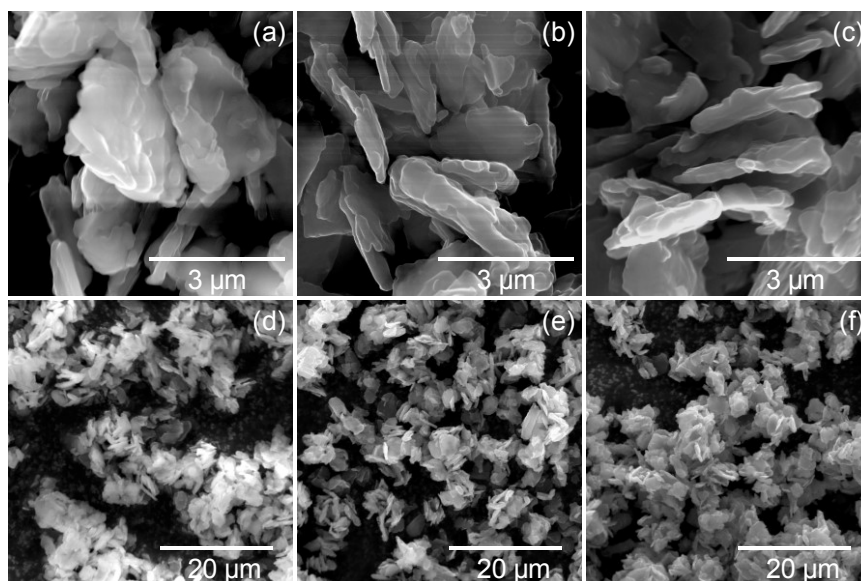


Abbildung 31. REM-Aufnahmen des Hybridmaterials, das durch DABCO-katalysierte Zwillingspolymerisation von 50 m% Monomer **1** auf Graphit hergestellt wurde (a, d), verglichen mit dem resultierenden Kohlenstoff/Siliciumdioxid/Graphit- (b, e) und porösen Kohlenstoff/Graphit-Kompositmaterial (c, f). Die Proben wurden vor der Messung mit ca. 20 nm Platin besputtert.

Auch die Hybridmaterialien der DABCO-katalysierten Zwillingspolymerisation von Monomer **1** auf Graphit mit anderen Beschichtungsdicken zeigen keine Änderung der Partikelgröße oder -form bei der Umwandlung in Kohlenstoff/Graphit-Kompositmaterialien. Die REM-Aufnahmen dieser Kompositmaterialien sind in Abbildung A 10 im Anhang abgebildet. Um genauere Aussagen zur Dicke der amorphen Kohlenstoffbeschichtung zu machen, wurde die Probe **DABCO-Gr_Spiro50_C** ebenfalls mittels HAADF-STEM untersucht. In Abbildung 32 sind die

HAADF-STEM-Bilder der mit Hybridmaterial beschichteten Probe **DABCO-Gr_Spiro50** (Abbildung 32 a–c) verglichen mit dem daraus erzeugten, mit porösem Kohlenstoff beschichteten Graphit (Abbildung 32 d–f) dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass die Dicke der Beschichtung in etwa gleich ist. Weiterhin fällt auf, dass die Beschichtung aus porösem Kohlenstoff dunkler und kontrastärmer ist. Dies ist auf das Fehlen von Silicium zurückzuführen, welches als das schwerste Element des Hybrid- bzw. Kompositmaterials am hellsten abgebildet wird. Auch in EDXS-Untersuchungen konnte kein Silicium mehr gefunden werden. Die vermuteten Poren in der Beschichtung können jedoch auch im Hellfeld-TEM nicht dargestellt werden.

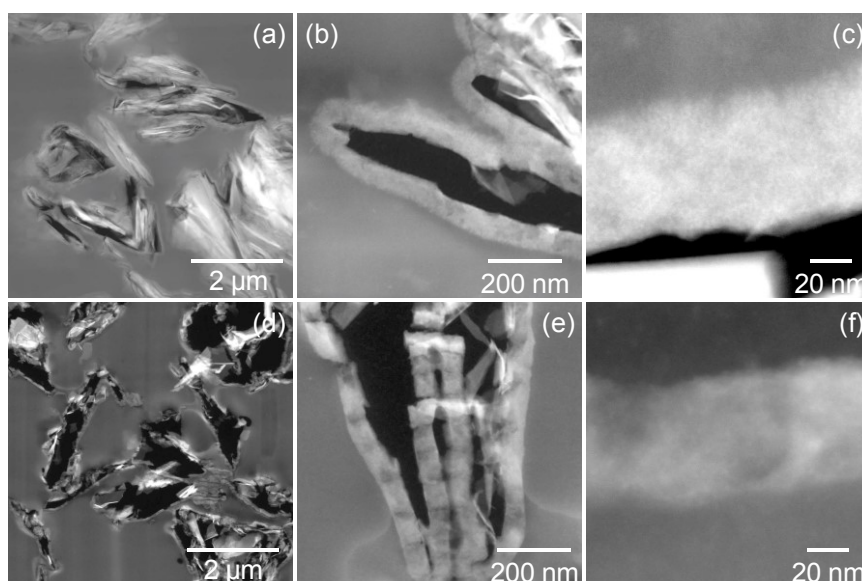


Abbildung 32. HAADF-STEM-Aufnahmen des Hybridmaterials, das durch DABCO-katalysierte Zwillingspolymerisation von 50 m% Monomer **1** auf Graphit hergestellt wurde (a, b, c), verglichen mit dem porösen Kohlenstoff/Graphit-Kompositmaterial, welches daraus durch Carbonisieren und Herauslösen des Siliciumdioxids erhalten wurde. Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[44], Copyright 2012, The Royal Society of Chemistry.

Um die Zusammensetzung der Kohlenstoff/Graphit-Komposite zu bestimmen, wurden die Proben mittels Elementaranalyse, Thermogravimetrie, Raman-Spektroskopie und Stickstoffsorption untersucht. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8. Zusammensetzung und Eigenschaften der Kohlenstoff/Graphit-Komposite, ermittelt durch Elementaranalyse, thermogravimetrische Analyse, Raman-Spektroskopie und Stickstoffsorption.

Probe	Rückstand TGA	C-Gehalt	I _D /I _G	G-Bande	spez. Oberfläche [m ² g ⁻¹]	
	[%]	[%]		[cm ⁻¹]	BET	QSDFT
Graphit	0	99.5	0.21	1576	25	22
DABCO-Gr_Spiro10_C	0.1	98.9	0.31	1576	36	26
DABCO-Gr_Spiro30_C	0.1	96.8	0.77	1580	111	106
DABCO-Gr_Spiro50_C	0.2	94.4	0.86	1598	290	269
DABCO-Gr_Spiro70_C	0	89.7	0.88	1598	584	549
DABCO-Gr_Spiro91_C	0.2	86.2	0.89	1599	873	781

Mittels TGA wurde der Restgehalt an Siliciumdioxid bestimmt, der durch das Ätzen mit Natronlauge nicht entfernt werden konnte. Die Werte liegen zwischen 0 und 0.2 m%, was ein fast vollständiges Entfernen des Siliciumdioxids zeigt. Die TG-Kurven sind in Abbildung A 11 im Anhang dargestellt. Der eingesetzte Graphit hat einen Kohlenstoffgehalt von 99.5 %, während Kohlenstoff, der durch Carbonisieren verschiedener Phenolharze erhalten wird, einen deutlich geringeren Kohlenstoffanteil hat. Liu *et al.* erhielten einen Kohlenstoffanteil von 90.3 %, pyrolysierten das verwendete Resol jedoch bei 900 °C für 5 h.^[117] Der nahezu lineare Zusammenhang zwischen Kohlenstoffgehalt und Graphitanteil im Kohlenstoff/Graphit-Komposit bestätigt die mögliche einstellbare Zusammensetzung aus amorphem, porösen Kohlenstoff und Graphit je nach eingesetztem Monomer-Graphit-Verhältnis. Die Raman-Spektren der Kohlenstoff/Graphit-Kompositmaterialien sind in Abbildung 33 abgebildet. Das Verhältnis der Intensität der D- zur G-Bande nimmt mit steigender Beschichtungsdicke zu. Die Beschichtung besteht demnach aus ungeordneteren Strukturen. Da die Eindringtiefe des Lasers weniger als 100 nm beträgt,^[156] ändert sich das I_D/I_G -Verhältnis nur noch marginal, nachdem eine Dicke der Beschichtung von 50–80 nm erreicht ist. Ein ähnlicher Trend ist für die Lage der G-Bande zu erkennen. Bis zur Probe **DABCO-Gr_Spiro50_C** verschiebt sich die G-Bande zu höheren Wellenzahlen, was auf einen höheren Anteil an sp^3 -Kohlenstoff zurückgeführt werden kann.^[155] Danach bleibt sie nahezu unverändert.

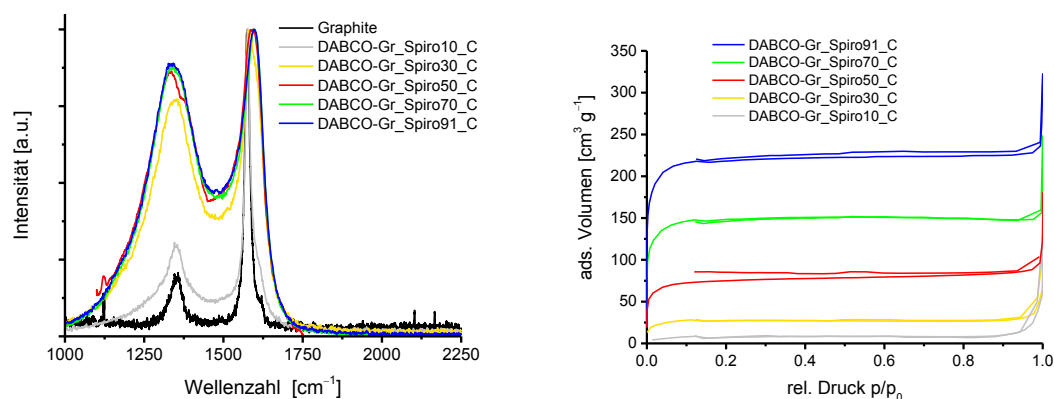


Abbildung 33. Normierte Raman-Spektren (links) und Stickstoffsorptionsisothermen (rechts) der Kohlenstoff/Graphit-Kompositmaterialien mit variabler Dicke der amorphen Kohlenstoffbeschichtung. Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[44], Copyright 2012, The Royal Society of Chemistry.

Die Proben weisen schon nach dem Carbonisieren als Kohlenstoff/Siliciumdioxid/Graphit-Kompositmaterialien hohe spezifische Oberflächen von bis zu 452 $m^2 g^{-1}$ auf (vgl. Abbildung A 12, Anhang). Nach Herauslösen des Siliciumdioxids werden diese Werte weiter erhöht. Bei den Isothermen handelt es sich um typische Typ I-Isothermen, die durch mikroporöse Materialien hervorgerufen werden.^[147] Das adsorbierte Gasvolumen und damit auch die spezifische Oberfläche steigen mit zunehmender Beschichtungsdicke an. Dies bestätigt den zunehmenden Anteil an porösem, amorphem Kohlenstoff.

3.3.4 Erzeugung von Kohlenstoff/Schwefel-Kompositmaterialien für den Einsatz in Li-S-Zellen

Kohlenstoff/Schwefel-Kompositmaterialien werden als Kathodenmaterialien in Li-S-Akkumulatoren eingesetzt (vgl. Kapitel 2.7.2). Dabei konnten bereits Kohlenstoffmaterialien, die aus Hybridmaterialien der Zwillingspolymerisation erzeugt wurden, erfolgreich eingesetzt werden.^[118,119,122] Guo *et al.* haben einen dramatischen Einfluss der thermischen Nachbehandlung auf die Stabilität der Kathodenmaterialien aus CNT-Schwefel-Kompositen gefunden.^[157] Dieser spiegelte sich auch in den TG-Kurven der Kompositmaterialien wider. Während Kohlenstoff/Schwefel-Komposite, die bei 160 °C nachgetempert wurden, zwischen 100 und 250 °C einen deutlichen Masseverlust aufwiesen, wurde in Proben, die bei 500 °C nachbehandelt wurden, bis über 700 °C kein Masseverlust gefunden. Weiterhin werden nach Erhitzen auf 500 °C im XRPD des Kompositmaterials neue Reflexe gefunden.^[157] Aus diesem Grund wurden die beiden Kohlenstoffmaterialien **DABCO-Gr_Spiro50_C** und **DABCO-Gr_Spiro90_C** mit Schwefel zu Kohlenstoff/Schwefel-Kompositmaterialien umgesetzt. Der Einfluss der Materialeigenschaften und der Synthesebedingungen auf die Beschaffenheit der Komposite wurde untersucht. Dabei wurden Schwefel und Kohlenstoff im Verhältnis 2:1 und 6:1 eingesetzt. Diese Verhältnisse wurden gewählt, da das Verhältnis von 2:1 häufig in der Literatur gefunden wird und das Verhältnis von 6:1 in den Materialien für die Batterietests mit Kohlenstoffhohlkugeln aus der Zwillingspolymerisation eingesetzt wurde.^[118,119] Für das Tempern auf 300 °C bzw. 500 °C wurden die Kompositmaterialien in einer evakuierten Glasampulle eingeschmolzen und für drei Stunden bei der jeweiligen Temperatur gehalten. Tabelle 9 enthält eine Übersicht über die untersuchten Proben, die durch Verschmelzen von Schwefel und Kohlenstoff bei 159 °C und thermische Nachbehandlung erhalten wurden. Ein Teil der Ergebnisse entstand im Rahmen der Bachelorarbeit von M. Birkner.^[158]

Es fällt zunächst auf, dass alle Proben einen sehr hohen Masseverlust in der TGA haben und die Summe der mittels Elementaranalyse ermittelten Kohlenstoff und Schwefelanteile, vor allem für die Kompositmaterialien mit einem hohen Schwefelanteil, zum Teil deutlich über 100 % liegen. Die thermogravimetrischen Analysen zeigen, dass ein Großteil des Masseverlustes zwischen 100 und 250 °C stattfindet. Es ist jedoch auch eine zweite Stufe des Masseverlustes zwischen 250 und 450 °C zu erkennen, die bei einer geringeren Schwefelbeladung (vgl. Abbildung 34) deutlicher als bei höherer Schwefelbeladung (vgl. Abbildung A 13, Anhang) auftritt, und bei dem Kohlenstoffmaterial mit einer höheren Porosität stärker als bei dem Kohlenstoff mit einer niedrigeren Porosität (vgl. Abbildung 34) zu sehen ist. Weiterhin ist diese bei thermischer Nachbehandlung bei 500 °C am deutlichsten zu erkennen.

Tabelle 9. Synthesebedingungen (Verhältnis C:S beim Verschmelzen, Temperatur beim Nachtempern) und ermittelte Zusammensetzung (Elementaranalyse, TGA) verschiedener Kohlenstoff/Schwefel-Kompositmaterialien, die aus den Kohlenstoffmaterialien **DABCO-Gr_Spiro50_C** und **DABCO-Gr_Spiro90_C** erhalten wurden.

Probe	Verhältnis C:S	Tempern bei [°C]	Elementaranalyse		Masseverlust TGA [%]
			C [%]	S [%]	
DABCO-Gr_Spiro50_C6S	1 : 6	-	13.6	96.2	88.3
DABCO-Gr_Spiro50_C6S300	1 : 6	300	14.1	96.7	86.8
DABCO-Gr_Spiro50_C6S500	1 : 6	500	14.1	93.7	87.4
DABCO-Gr_Spiro50_C2S	1 : 2	-	32.7	72.9	68.8
DABCO-Gr_Spiro50_C2S300	1 : 2	300	33.6	72.6	67.0
DABCO-Gr_Spiro50_C2S500	1 : 2	500	41.8	63.0	60.6
DABCO-Gr_Spiro90_C6S	1 : 6	-	14.0	93.6	86.4
DABCO-Gr_Spiro90_C6S300	1 : 6	300	14.8	94.8	84.9
DABCO-Gr_Spiro90_C6S500	1 : 6	500	20.1	89.4	78.4
DABCO-Gr_Spiro90_C2S	1 : 2	-	31.0	73.2	69.7
DABCO-Gr_Spiro90_C2S300	1 : 2	300	42.9	60.1	55.9
DABCO-Gr_Spiro90_C2S500	1 : 2	500	48.4	54.4	53.3

Die zweite Stufe des Masseverlustes deutet auf Schwefel hin, der stärker am Kohlenstoff adsorbiert ist. Im Vergleich zu Kohlenstoffhohlkugeln, die aus den Hybridmaterialien der Polymerisation von **1** auf Siliciumdioxidtemplaten erhalten wurden,^[118] zeigt sich, dass die zweite Stufe des Masseverlusts bei höheren Temperaturen auftritt. Durch das Tempnern dringt der Schwefel vermutlich tiefer in den porösen Kohlenstoff ein.

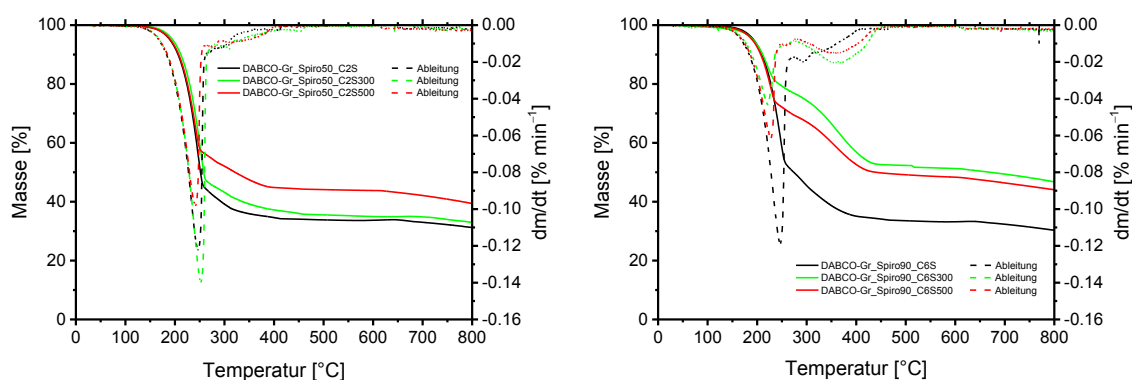


Abbildung 34. Thermogravimetrische Analyse der Kohlenstoff/Schwefel-Kompositmaterialien, die durch Verschmelzen von den Kohlenstoffen **DABCO-Gr_Spiro50_C** (links) bzw. **DABCO-Gr_Spiro90_C** (rechts) mit Schwefel im Verhältnis 1:2 und durch Nachtempnern bei 300 °C und 500 °C erhalten wurden (Heizrate 10 K min⁻¹, Heliumstrom 20 mL min⁻¹).

Die C/S-Komposite wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Neue Reflexe, wie von Guo *et al.* beschrieben,^[157] wurden in den getemperten Proben dabei nicht gefunden. Alle gefundenen Reflexe lassen sich dem Schwefel oder dem Graphit zuordnen. Auch sind die

Diffraktogramme der Probe **DABCO-Gr_Spiro50_C2S** vor und nach dem Tempern bei 500 °C nahezu identisch (Abbildung 35).

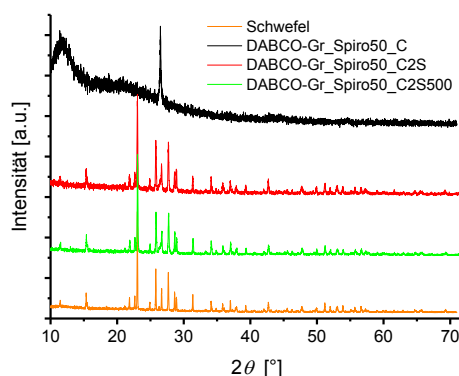


Abbildung 35. Röntgenpulverdiffraktogramme des Kohlenstoff/Schwefel-Komposits **DABCO-Gr_Spiro50_C2S** vor (rot) und nach (grün) Tempern bei 500 °C im Vakuum, verglichen mit dem eingesetzten porösen Kohlenstoff/Graphit-Komposit (schwarz) und Schwefel (orange).

Einige Proben wurden am IPF Dresden durch Dr. Soumyadip Choudhury als Elektrodenmaterialien in Li–S-Akkumulatoren untersucht. Die untersuchten Kohlenstoff-Schwefel-Komposite wiesen alle sehr geringe spezifische Kapazitäten auf. Sie lagen niedriger als die Werte von Kathoden aus Kohlenstoff der substratfreien Zwillingspolymerisation von **1**.^[118] Dies deutet darauf hin, dass der enthaltene Schwefel nicht zugänglich oder nicht ausreichend kontaktiert ist. Es zeigte sich eine leichte Steigerung der spezifischen Kapazität durch das Tempern der Komposite, vor allem aber durch die Nutzung des Graphit/Kohlenstoff-Kompositmaterials mit dem höchsten Anteil an porösem Kohlenstoff (siehe Abbildung 36).

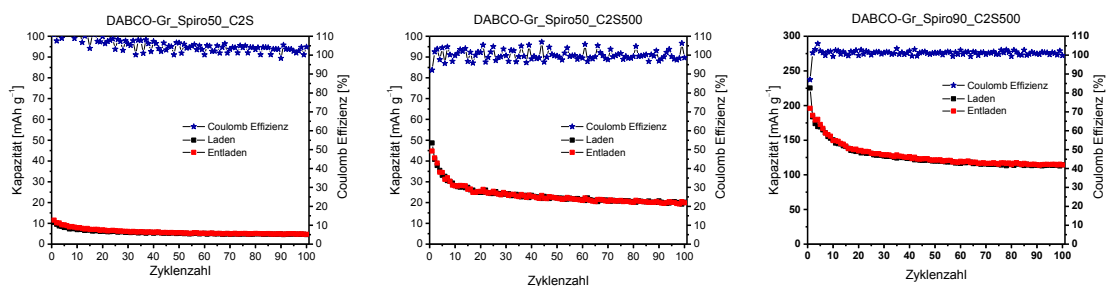


Abbildung 36. Spezifische Kapazität der Kohlenstoff/Schwefel-Komposite als Kathodenmaterial in Li–S-Akkumulatoren als Funktion der Zyklenzahl.

Die Kompositmaterialien aus Graphit und porösem Kohlenstoff sind demnach als Komponente der Kathoden in Li–S-Akkumulatoren ungeeignet. Der Schwefel ist zwar vermutlich stärker adsorbiert als in Kohlenstoffhohlkugeln, die aus dem Hybridmaterial der Zwillingspolymerisation von Monomer **1** hergestellt wurden,^[118,119] jedoch elektrochemisch inaktiv.

3.3.5 Umwandlung der Hybridmaterialien in poröses Siliciumdioxid

Die Hybridmaterialien, erhalten aus der Zwillingspolymerisation von Monomer **1**, können durch Oxidation unter Luft bei 900 °C in poröses Siliciumdioxid umgewandelt werden.^[12] Werden die

Hybridmaterialien, die in Kapitel 3.3 beschrieben wurden, in einem Luftstrom bei 900 °C oxidiert, so verbrennen sowohl die organische Komponente des Hybridmaterials als auch das Graphitsubstrat und es bleibt ein poröses Siliciumdioxid zurück.

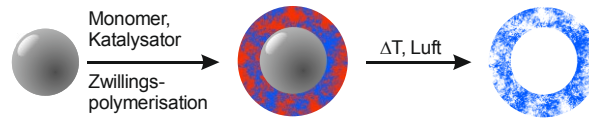


Abbildung 37. Schematische Darstellung der Erzeugung von porösem Siliciumdioxid durch Zwillingspolymerisation auf der Graphitoberfläche und anschließender Oxidation.

Dies wurde exemplarisch für die Probe **DABCO-Gr_Spiro50** durchgeführt. Dabei ist bemerkenswert, dass es beim Oxidieren des Pulvers bei einem fast 90 %igen Masseverlust nur zu einem sehr geringen Schrumpf der Pulverschüttung kam. In Abbildung 38a ist eine Fotografie der aus 0.761 g Hybridmaterial erhaltenen 80 mg Siliciumdioxid und des Platingefäßes, in dem die Oxidation durchgeführt wurde, zu sehen. Das Siliciumdioxid zerfiel bzw. konnte leicht zu einem lockeren Pulver zerdrückt werden. Die REM-Aufnahmen (Abbildung 38b–d) zeigen, dass die Morphologie dem eingesetzten Graphit ähnlich ist und plättchenförmiges Siliciumdioxid erhalten wurde.

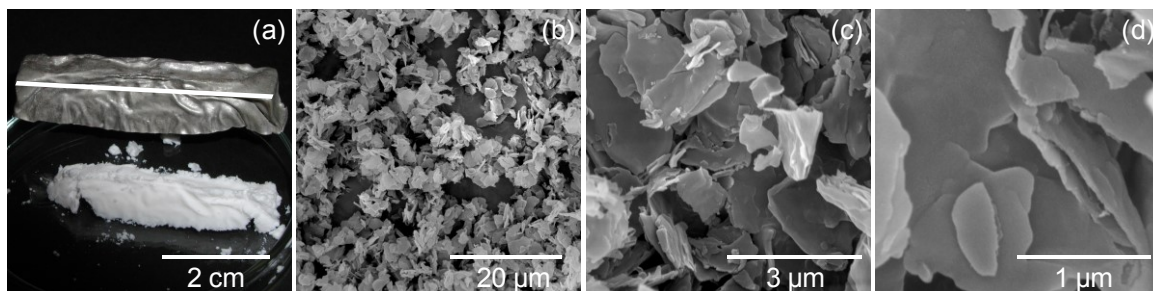


Abbildung 38. Fotografische (a) und rasterelektronenmikroskopische (b-d) Aufnahmen des Siliciumdioxids, erhalten durch Oxidation des Hybridmaterials **DABCO-Gr_Spiro50**. Die Proben wurden vor der REM-Messung mit ca. 20 nm Platin besputtert.

Um die Porosität der Probe zu ermitteln wurde eine Stickstoffsorptionsmessung durchgeführt. Die erhaltene Isotherme zeigt zu Beginn einen steilen Anstieg und lässt damit auf Mikroporen schließen. Im weiteren Verlauf ist im Gegensatz zu den Isothermen der mikroporösen Kohlenstoff/Graphit-Kompositmaterialien (vgl. Kapitel 3.3.3) ein Anstieg der Isotherme zu erkennen (siehe Abbildung 39), der durch Mesoporen verursacht wird. Bei hohen Relativdrücken ist auch eine Hysterese zu sehen, die sich nach IUPAC als H3-Hysterese klassifizieren lässt und auf Aggregate von plättchenförmigen Partikeln hindeutet und somit sehr gut mit den REM-Aufnahmen übereinstimmt.^[147] Es wurde eine spezifische Oberfläche von 413 m² g⁻¹ nach BET und 349 m² g⁻¹ nach NLDFT ermittelt. Das Porenvolumen liegt bei 0.471 cm³ g⁻¹, wobei neben einigen Mikroporen auch Mesoporen und Makroporen vorhanden sind. Graphit kann demnach als Templat für die Synthese von plättchenförmigem, porösem Siliciumdioxid genutzt werden.

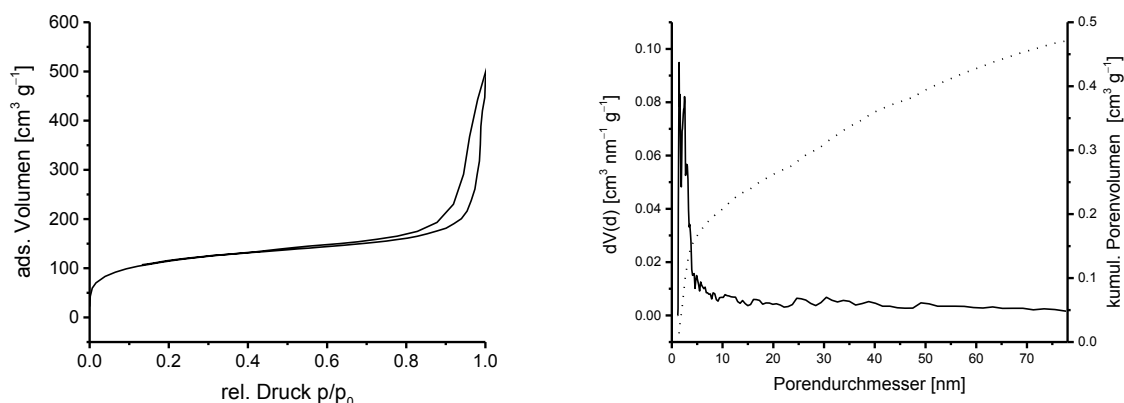


Abbildung 39. Stickstoffsorptionsisotherme (links) und Porenradienverteilung (rechts) des porösen Siliciumdioxids, erhalten durch Oxidation des Hybridmaterials **DABCO-Gr_Spiro50**. Die Porenradienverteilung wurde mit der NLDFT-Methode für Stickstoff auf Siliciumdioxid am Adsorptionsast unter der Annahme von zylindrischen Poren ermittelt.

3.4 Zwillingspolymerisation auf kommerziellem Graphen

Die Zwillingspolymerisation auf kommerziellem Graphen soll analog der Zwillingspolymerisation auf Graphit erfolgen. Anschließend soll die Hybridmaterialbeschichtung, wie in Abbildung 20 (Kapitel 3.3) gezeigt, in porösen Kohlenstoff umgewandelt werden. Graphen hat im Vergleich zu Graphit ein höheres Aspektverhältnis und demnach bei gleicher Masse eine höhere Oberfläche. Bei Beschichtung mit der gleichen Menge an Hybridmaterial werden daher dünnere Schichten erwartet, wodurch eine bessere Zugänglichkeit zu möglichen Aktivkomponenten erwartet wird.

Verwendet wurde das kommerziell verfügbare Graphen „6–8 nm, 99.5 %“ der Firma io-li-tec. Es zeigte sich, dass es sich bei diesem Material eher um ein Graphitmaterial handelt. Um eine leichtere Unterscheidung zu den unter Abschnitt 3.3 beschriebenen graphithaltigen Hybridmaterialien zu ermöglichen, wird dieses kommerziell verfügbare Material dennoch als Graphen bezeichnet.

3.4.1 Voruntersuchungen

Bei der Durchführung der Zwillingspolymerisation in Anlehnung zur Zwillingspolymerisation auf Graphit mit DABCO als Katalysator in Diisopropylnaphthalin wurden in den erhaltenen Hybridmaterialien in HAADF-STEM-Untersuchungen Fehlstellen gefunden. Vereinzelt wurden auch hohle Hybridmaterialpartikel beobachtet. Um dieses abweichende Verhalten zu verstehen wurde zunächst das eingesetzte Graphen näher untersucht. Die Untersuchung des Graphens mittels Elementaranalyse zeigte, dass nur ein Kohlenstoffanteil von 90.7 % erhalten wurde. Weiterhin konnten Wasserstoff (0.94 %) und Schwefel (1.40 %) nachgewiesen werden. Die Oberflächenbeschaffenheit der Graphenplättchen wurde mittels XPS analysiert. Dabei

wurden neben Kohlenstoff auch geringe Anteile an Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff gefunden (Abbildung 40).

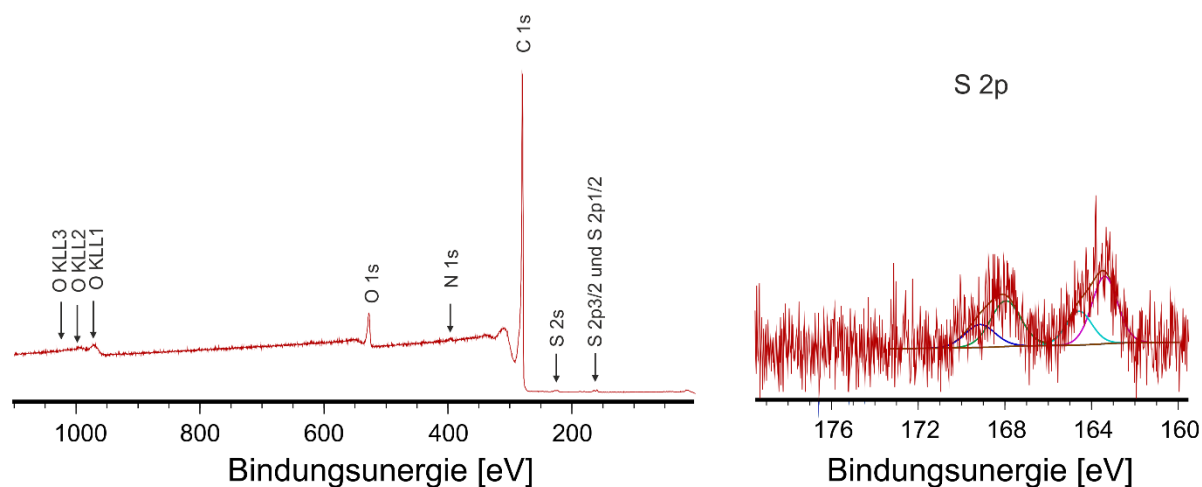


Abbildung 40. Übersicht (links) und S 2p Signal (rechts) des XPS-Spektrums des eingesetzten Graphens.

Eine genauere Betrachtung des C 1s Signals (vgl. Abbildung A 17, Anhang) zeigt neben den Shake-up Peaks, die durch Elektronenübergänge zwischen π - und π^* -Orbitalen konjugierter Ringsysteme erklärt werden können, einen Peak mit einer Bindungsenergie von 286.39 eV, der sich auf Kohlenstoff in phenolischen Gruppen zurückführen lässt. Ein Komponentenpeak mit einer Bindungsenergie von 289 eV, der für Carbonsäuregruppen erwartet wird, wurde nicht gefunden. Die Zerlegung der Peaks im S 2p Spektrum zeigt, dass der Schwefel in zwei Bindungszuständen vorliegt, wobei aufgrund der Lage auf Sulfide/Disulfide (Bindungsenergien [S 2p_{3/2}] = 163,4 eV und [S 2p_{1/2}] = 164,58 eV) und C–SO₃[–]-Gruppen (Bindungsenergien [S 2p_{3/2}] = 167,96 eV und [S 2p_{1/2}] = 169,14 eV) geschlossen werden kann. Es können demnach dissoziationsfähige Sulfonsäuregruppen vorhanden sein, die mit DABCO wechselwirken, jedoch ebenso als saurer Katalysator für die Zwillingspolymerisation wirken können.

Aufgrund der gefundenen Oberflächengruppen wurden das Polymerisationsverhalten von Monomer **1** sowie von Monomer **2** in Gegenwart Graphen untersucht. In Abbildung 41 sind die Thermogramme der DSC-Untersuchungen abgebildet. Der exotherme Peak, welcher der Polymerisation von Monomer **1** zugeordnet wird, verschiebt sich von 236 °C (Onset 197 °C) in der Gegenwart von Graphen zu 143 °C (Onset 122 °C). Monomer **2** konnte nicht auf einer Graphitoberfläche polymerisiert werden, da es sich nicht basenkatalysiert polymerisieren lässt (Abbildung A 1, Anhang). Wird Monomer **2** allein mittels DSC untersucht, so ist nur der endotherme Schmelzprozess zu erkennen. In Gegenwart von Graphen wird zusätzlich ein exothermes Signal bei 206 °C (Onset 163 °C) gefunden. Dies bestätigt das Vorhandensein von sauren Oberflächengruppen, welche die Polymerisation von Monomer **2** auslösen.

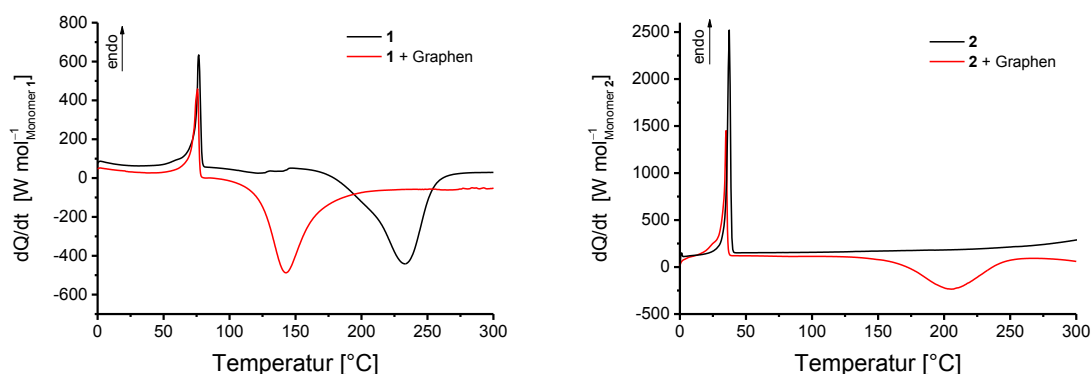
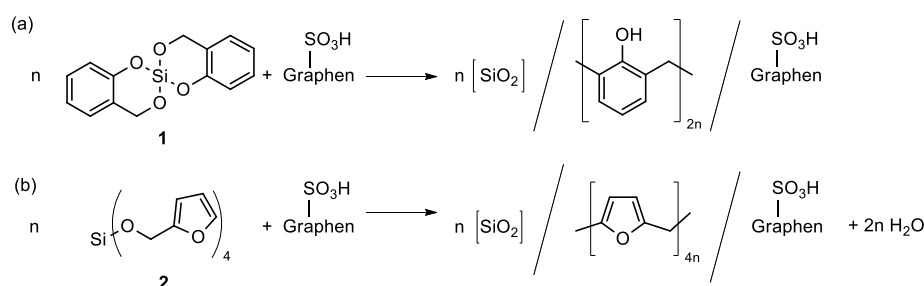


Abbildung 41. Thermogramme der DSC-Untersuchungen der Polymerisation von Monomer **1** allein und in Gegenwart von Graphen (links) sowie von Monomer **2** allein und in Gegenwart von Graphen (Heizrate 10 K min⁻¹, Stickstoffstrom 50 mL min⁻¹).

Das kommerziell verfügbare Graphen „6–8 nm, 99.5 %“ der Firma io-li-tec ist somit geeignet, die Zwillingspolymerisation der Monomere **1** und **2** sauer zu katalysieren. Es finden danach die ideale Zwillingspolymerisation von Monomer **1** und die Kondensationszwillingspolymerisation von Monomer **2** statt. Das gebildete Wasser bei der Polymerisation von **2** verbleibt aufgrund der Reaktionstemperatur nicht im Hybridmaterial (Schema 22).



Schema 22. Reaktionsgleichungen der durch SO₃H-Gruppen auf der Graphenoberfläche katalysierten Polymerisation der Zwillingsmonomere **1** (a) und **2** (b).

3.4.2 Oberflächeninduzierte Polymerisation auf Graphenpartikeln

Um das Graphen besser zu dispergieren, wurde eine Behandlung mittels Ultraschallstab durchgeführt, bevor diese Suspension von einem Masseprozent Graphen in einen Reaktionskolben mit dem entsprechenden Monomer gebracht und erhitzt wurde. In Tabelle 10 sind die eingesetzten Monomeranteile sowie die Zusammensetzung der Hybridmaterialien, erhalten durch oberflächeninduzierte Zwillingspolymerisation der Monomere **1** oder **2** auf Graphen, zusammengefasst. Zum Vergleich der Ergebnisse sind auch die substratfreien, säurekatalysiert polymerisierten Hybridmaterialien mit aufgeführt. Die Kohlenstoffgehalte der Hybridmaterialien nehmen mit steigendem Monomergehalt erwartungsgemäß ab. Die deutlichste Abweichung von den theoretischen Werten wird dabei für die Probe **Graphen_Spiro50** gefunden. Der Kohlenstoffgehalt ist um 8.4 % höher als für die vollständige Umsetzung von Monomer **1** erwartet. Zusammen mit der Tatsache, dass der gefundene Siliciumdioxidanteil deutlich niedriger ist als erwartet, deutet dies auf einen unvollständigen

Umsatz von Monomer **1** hin. Zu einem Herauslösen von einem höheren Anteil des organischen Polymers, wie in Kapitel 3.5 für die basenkatalysierte Polymerisation auf MWCNTs vermutet, kam es hierbei nicht, da der Siliciumdioxidanteil dann höher sein müsste.

Tabelle 10. Zusammensetzung der durch oberflächeninduzierte Zwillingpolymerisation auf Graphen erzeugten Hybridmaterialien, verglichen mit dem eingesetzten Graphen und Hybridmaterialien der Fällungspolymerisation, ermittelt durch Elementaranalyse und thermogravimetrische Analyse.

Probe	Anteil (Monomer)	Kohlenstoffgehalt [%]		Rückstand TGA [%]	
		ber.	gef.	ber.	gef.
Graphen	0	100	90.7	0	0
Graphen_Spiro50	50 % (1)	76.2	84.6	11.0	5.3
Graphen_Spiro70	70 % (1)	70.4	73.1	15.4	13.0
Graphen_Spiro90	90 % (1)	64.6	64.6	19.9	19.7
MSA-Spiro	100 % (1)	61.8	56.4	22.1	20.3
Graphen_TFOS50	50 % (2)	76.9	78.8	7.9	9.9
Graphen_TFOS70	70 % (2)	71.4	70.3	11.1	15.0
Graphen_TFOS90	90 % (2)	65.9	61.2	14.2	20.9
MSA-TFOS	100 % (2)	63.1	48.1	15.8	20.1

Mit steigendem Monomeranteil stimmen die gefundenen Werte besser mit den erwarteten überein. Für die Hybridmaterialien, die durch die oberflächeninduzierte Polymerisation von Monomer **2** erhalten wurden, zeigen die Kohlenstoffgehalte eine bessere Übereinstimmung mit den erwarteten Werten, jedoch liegen die gefundenen Siliciumdioxidanteile über den theoretisch erwarteten Werten (siehe Abbildung 42, Tabelle 10).

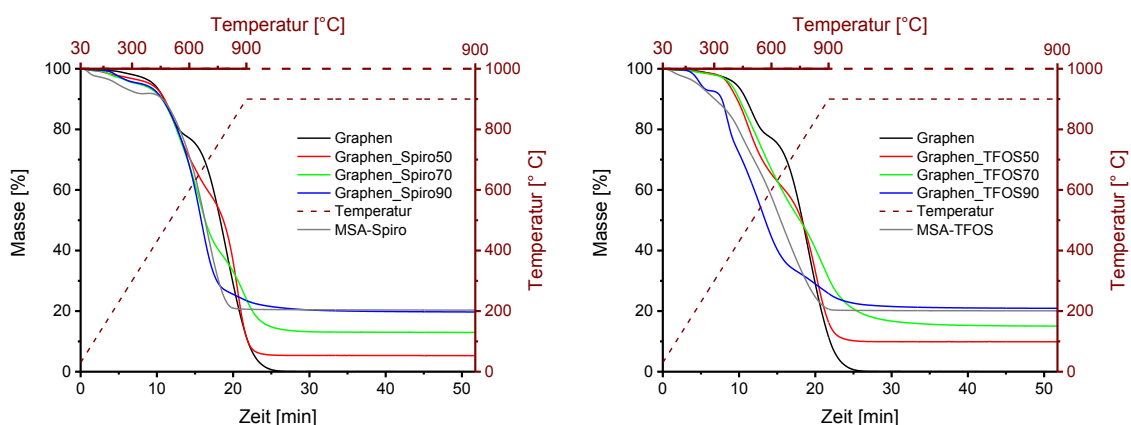


Abbildung 42. Thermogravimetrische Analyse der Hybridmaterialien, erhalten durch Zwillingpolymerisation der Monomere **1** (links) und **2** (rechts) auf Graphen, unter Luft zur Bestimmung des Siliciumdioxidanteils des Hybridmaterials (Heizrate 40 K min⁻¹, 30 min Haltezeit, Luftstrom 20 mL min⁻¹).

Dies ist auf eine höhere Löslichkeit von gebildeten organischen Oligomeren, Zyklen und kurzkettigen PFA-Polymeren, verglichen mit den Phenolharzen, zurückzuführen und wurde auch für die Fällungspolymerisation von Monomer **2** mit MSA in Dichlormethan beobachtet.

Statt einem theoretischen Siliciumdioxidanteil von 15.8 m% wurde dabei in der TGA ein Rückstand von 20.1 m% gefunden.

Aussagen zur Morphologie der Proben lassen sich aus den REM-Aufnahmen treffen. Abbildung 43 zeigt die Hybridmaterialien, erhalten durch oberflächeninduzierte Zwillingspolymerisation von 50 m% (b, f) 70 m% (c, g) und 90 m% (d, h) Monomer **1**, verglichen mit dem eingesetzten Graphen (a, e).

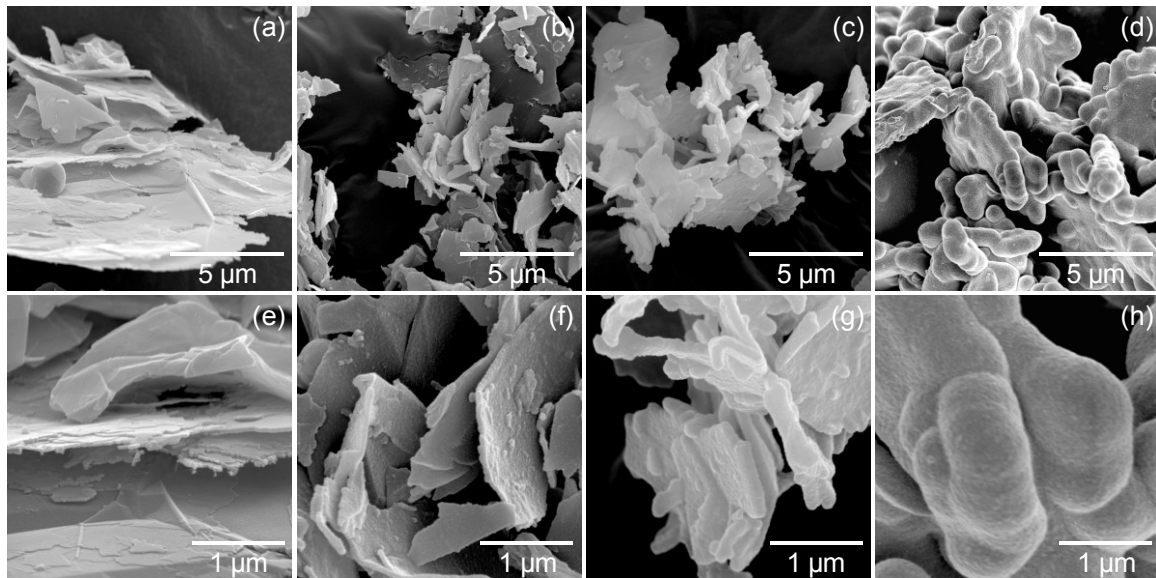


Abbildung 43. REM-Aufnahmen der Hybridmaterialien, die durch oberflächeninduzierte Zwillingspolymerisation von 50 m% (b, f) 70 m% (c, g) und 90 m% (d, h) Monomer **1** auf Graphen hergestellt wurden, verglichen mit dem eingesetzten Graphen (a, e). Die Proben wurden vor der Messung mit ca. 20 nm Platin besputtert.

Es ist zu sehen, dass die Dicke der gefundenen Partikel mit steigendem Monomeranteil zunimmt. Separat vorliegende kugelförmige Hybridmaterialpartikel wurden nur vereinzelt beobachtet. Die Zwillingspolymerisation fand demnach hauptsächlich auf den Graphenpartikeln statt.

In Abbildung 44 sind die Aufnahmen der Hybridmaterialien, die durch die oberflächeninduzierte Zwillingspolymerisation von Monomer **2** erhalten wurden, verglichen mit dem eingesetzten Graphen, zu sehen. Es sind keine separat vorliegenden Partikel zu erkennen. Mit zunehmendem Monomeranteil steigt dabei ebenfalls die Beschichtungsdicke. Im Gegensatz zu der glatten Beschichtung, wie sie durch die Polymerisation von Monomer **1** auf Graphen erhalten wurde, ist hier mit zunehmender Beschichtungsdicke eine raue Struktur zu erkennen. Diese „blumenkohlähnliche, fraktale Mikrostruktur“ wurde analog auch für Hybridmaterialien aus der Polymerisation von Monomer **2** beschrieben.^[10,21]

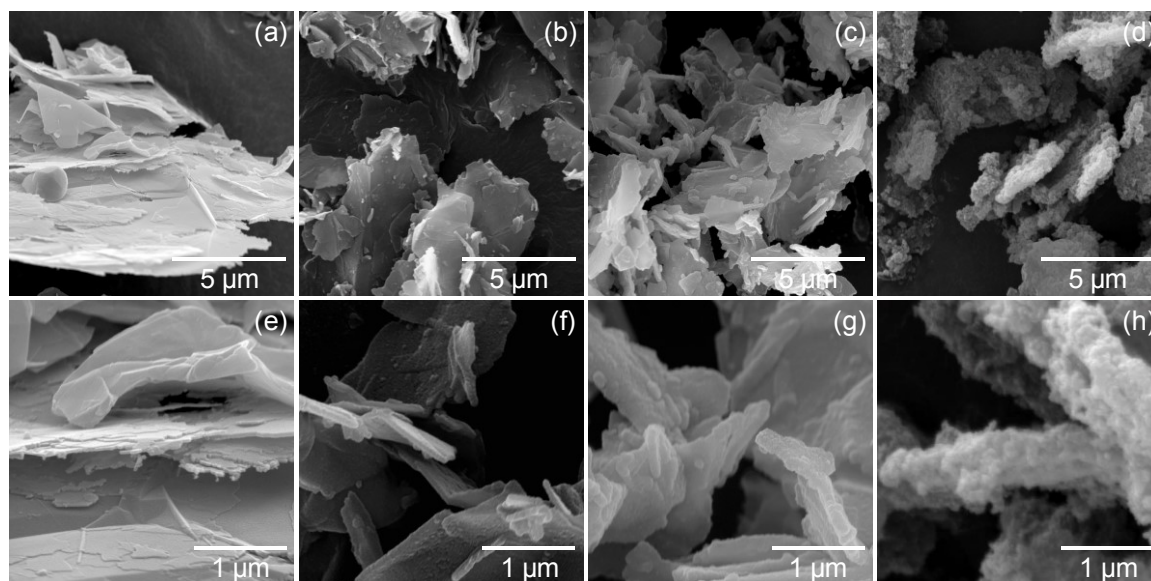


Abbildung 44. REM-Aufnahmen der Hybridmaterialien, die durch oberflächeninduzierte Zwillingspolymerisation von 50 m% (b, f) 70 m% (c, g) und 90 m% (d, h) Monomer **2** auf Graphen hergestellt wurden, verglichen mit dem eingesetzten Graphen (a, e). Die Proben wurden vor der Messung mit ca. 20 nm Platin besputtert.

3.4.3 Umwandlung der Hybridmaterialien in poröse Kohlenstoff/Graphen-Komposite

Die Hybridmaterialien wurden, analog wie in Kapitel 3.3.3 für die Phenolharz/Siliciumdioxid/Graphit-Hybridmaterialien beschrieben, durch Pyrolyse bei 800 °C in Argonatmosphäre in Kohlenstoff/Siliciumdioxid-Komposite umgewandelt. Anschließend wurde das Siliciumdioxid mit Natronlauge entfernt, um poröse Kohlenstoff/Graphen-Komposite zu erhalten. In Tabelle 11 ist die Zusammensetzung der Kohlenstoff/Graphen-Kompositmaterialien beschrieben. Der aus TG-Untersuchungen (siehe Abbildung A 16, Anhang) ermittelte Restgehalt an Siliciumdioxid liegt zwischen 0 und 2.2 %. Dies zeigt, dass das anorganische Netzwerk nahezu vollständig entfernt werden konnte. Während bei den Kohlenstoffkompositen **Graphen_Spiro** nur für die höchste Beschichtungsdicke ein Rückstand zu finden ist, wird bei allen **Graphen_TFOS**-Kohlenstoffen zwischen 1 und 2 % Rückstand beobachtet. Der Kohlenstoffgehalt nimmt erwartungsgemäß mit zunehmender Beschichtungsdicke ab. Da die Werte in allen Fällen jedoch oberhalb des Wertes des eingesetzten Graphens liegen, wurde zum Vergleich das Graphen auf 800 °C erhitzt und ebenfalls untersucht. Dabei ist zu erkennen, dass durch das Erhitzen der Kohlenstoffgehalt deutlich erhöht, somit der Heteroatomanteil verringert und ein defektfreieres Graphen erwartet wird.

Tabelle 11. Zusammensetzung und Eigenschaften der Kohlenstoff/Graphen-Komposite, ermittelt durch Elementaranalyse, thermogravimetrische Analyse und Raman-Spektroskopie.

Probe	Rückstand TGA [%]	Kohlenstoffgehalt [%]	I _D /I _G	G- Bande [cm ⁻¹]
Graphen	0	90.7	0.32	1579
Graphen 800 °C	0	97.6	0.32	1579
Graphen_Spiro50_C	0	94.71	0.54	1576
Graphen_Spiro70_C	0	92.6	0.89	1582
Graphen_Spiro90_C	1.1	89.7	0.93	1592
Graphen_TFOS50_C	1.0	93.4	0.54	1577
Graphen_TFOS70_C	2.2	92.3	0.88	1579
Graphen_TFOS90_C	1.8	91.8	0.93	1590

Die erhaltenen Kohlenstoffkomposite wurden mittels Raman-Spektroskopie untersucht (Tabelle 11, Abbildung 45). Dabei wird die Vermutung, dass nach dem Erhitzen ein defektärmeres Graphen vorliegt, bestätigt, da die Breite der D-Bande bei 1350 cm⁻¹ geringer wird. Das Verhältnis der D- zur G-Bande ändert sich dabei jedoch nicht.

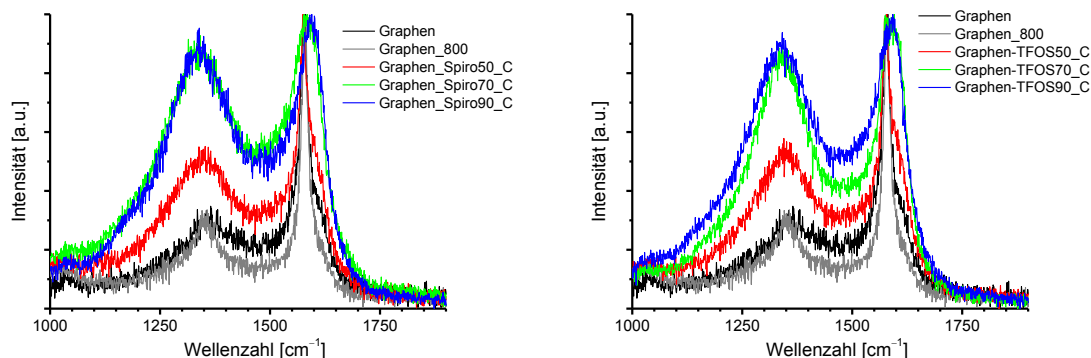


Abbildung 45. Normierte Raman-Spektren der Kohlenstoff/Graphen-Kompositmaterialien mit variabler Dicke der amorphen Kohlenstoffbeschichtung, hergestellt aus den Hybridmaterialien der oberflächen-induzierten Zwillingspolymerisation von Monomer **1** (links) und **2** (rechts), verglichen mit dem eingesetzten und bei 800 °C unter Argon erhitzten Graphen.

Weiterhin konnte durch die geringe Intensität der 2D-Bande bestätigt werden, dass es sich bei dem verwendeten Ausgangsmaterial nicht um ein ein- oder zweilagiges Graphen handelt, sondern um einen defekthaltigen graphitähnlichen Kohlenstoff. Bei orts aufgelösten Raman-Messungen wurde festgestellt, dass je nach Position unterschiedliche Intensitätsverhältnisse gefunden wurden, weswegen die Untersuchungen mit geringer Vergrößerung über weite Probenbereiche durchgeführt wurden. Diese Beobachtung deutet ebenso auf ein nicht einheitliches, defektreiches Ausgangsmaterial hin.

Ähnlich wie bei den Kohlenstoff/Graphit-Kompositmaterialien steigt die D-Bande mit zunehmender Beschichtungsdicke an und die G-Bande verschiebt sich zu höheren Wellenzahlen. Dies kann mit einem steigenden Anteil ungeordneter Strukturen und einem höheren Anteil an sp^3 -Kohlenstoff erklärt werden.^[155] Dass sich die Werte zwischen dem Kohlenstoff aus der Beschichtung der Oberflächen mit 70 und 90 m% Monomer nicht weiter unterscheiden, wird mit Erreichen der Eindringtiefe des verwendeten Lasers von unter $0.1\ \mu\text{m}$ erklärt.^[156] Die Spektren der Kohlenstoffbeschichtung aus den Precursoren Polyfurfurylalkohol und Phenolharz unterscheiden sich untereinander kaum, woraus geschlussfolgert wird, dass die Wahl des Precursors für die Zusammensetzung des amorphen Kohlenstoffs der Beschichtung nicht entscheidend ist.

In REM-Aufnahmen zeigt sich, dass die Morphologie der Kohlenstoff/Graphen-Kompositmaterialien (siehe Abbildung 46) ähnlich denen der Phenolharz/Siliciumdioxid/Graphen-Hybridmaterialien ist. Es kam durch das Carbonisieren und Herauslösen des Siliciumdioxids zu keiner deutlichen Änderung der Partikelgröße oder -form.

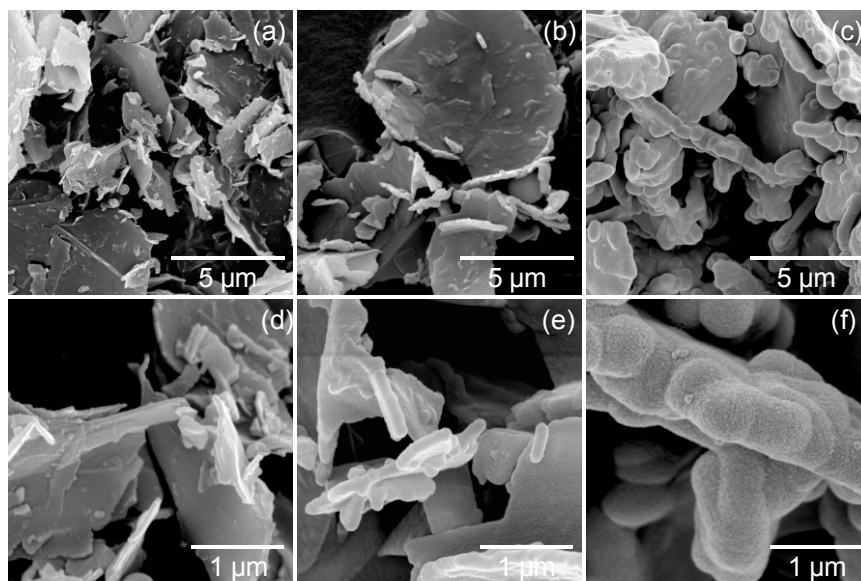


Abbildung 46. REM-Aufnahmen der Kompositmaterialien aus porösem Kohlenstoff und Graphen, die durch oberflächeninduzierte Zwillingspolymerisation mit 50 m% (a, d), 70 m% (d, e) und 90 m% (c, f) Monomer 1 auf Graphen und anschließendes Carbonisieren und Ätzen des Siliciumdioxids hergestellt wurden. Die Proben wurden vor der Messung mit ca. 20 nm Platin besputtert.

Bei den Kohlenstoff/Graphen-Kompositmaterialien, welche aus Polyfurfurylalkohol/Siliciumdioxid/Graphen-Hybridmaterialien erhalten wurden, kam es bei dem Material mit der höchsten Beschichtungsdicke zu einem teilweisen Abplatzen der Beschichtung vom Graphen. Dies ist an den glatten Bruchflächen zu erkennen, die teilweise gefunden werden (siehe Abbildung 47 g). Da nach dem Carbonisieren diese glatten Bruchflächen nicht gefunden wurden (siehe Abbildung 47 d, h), ist davon auszugehen, dass die poröse Kohlenstoffbeschichtung mechanisch nicht sehr stabil ist und es beim Suspendieren in Natronlauge zum Absplittern

kam. Darüber hinaus ähnelt die Morphologie der Partikel stark den mit Hybridmaterial beschichteten Partikeln.

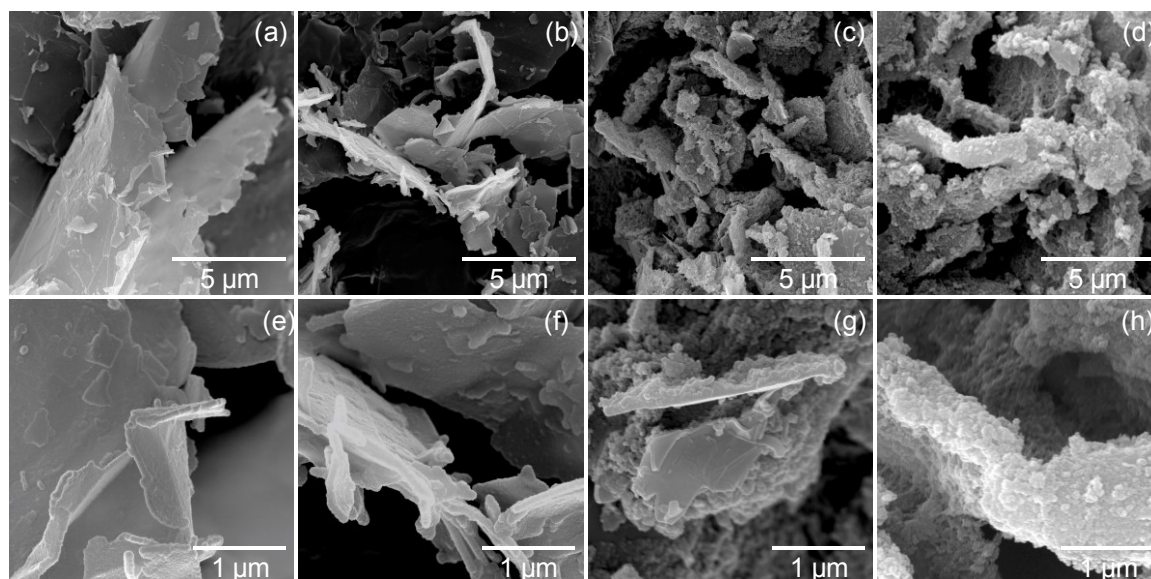


Abbildung 47. REM-Aufnahmen der Kompositmaterialien aus porösem Kohlenstoff und Graphen, die durch oberflächeninduzierte Zwillingspolymerisation mit 50 m% (a, e), 70 m% (b, f) und 90 m% (c, d, g, h) Monomer **2** auf Graphen und anschließendes Carbonisieren (d, h) und Ätzen des Siliciumdioxids mit Natronlauge (a–c, e–g) hergestellt wurden. Die Proben wurden vor der Messung mit ca. 20 nm Platin besputtert.

Die Porosität der Kohlenstoff/Graphen-Kompositmaterialien wurde mittels Stickstoffsorption untersucht. Die Isothermen und die daraus erhaltenen Porenradienverteilungen sind in Abbildung 48 und 49 abgebildet. Zum Vergleich sind die Werte des Graphensubstrates, das auf 800 °C erhitzt wurde, und der porösen Kohlenstoffe, die aus den jeweiligen Hybridmaterialien der säurekatalysierten Fällungspolymerisation der Monomere **1** und **2** erhalten wurden, mit aufgetragen. Dabei ist zu beachten, dass die Fällungspolymerisation bei Raumtemperatur, katalysiert durch Methansulfonsäure in Dichlormethan durchgeführt wurde, während die oberflächeninduzierte Polymerisation in Diisopropylnaphthalin bei 150 °C bzw. 200 °C stattfand. Die Stickstoffsorptionsisothermen (Abbildung 48) zeigen bei niedrigen Relativdrücken einen steilen Anstieg, der typisch für mikroporöse Materialien ist.^[147] Im weiteren Verlauf ist ein leichter Anstieg der Sorptionsisothermen und teilweise eine Hysterese zu erkennen, die nach IUPAC als H3- oder H4-Hysterese klassifiziert werden kann. Dieser Verlauf ist typisch für plättchenförmige Partikel, die Schlitzporen hervorrufen. Das adsorbierte Volumen ist für die Kohlenstoffmaterialien, die aus den Hybridmaterialien der Polymerisation von Monomer **2** erhalten wurden (Abbildung 48, rechts), deutlich höher und lässt auf ein höheres Porenvolumen schließen. Im Gegensatz dazu deutet der steile Anstieg und das schärfere Abknicken der Isothermen bei niedrigen Relativdrücken der Graphen-Spiro-Kohlenstoffmaterialien (Abbildung 48, links) auf einen stärker ausgeprägten Mikroporenanteil hin. Die Isothermen wurden nach BET und QSDFT^[148,159] ausgewertet. Dabei wurde für die

Porenauswertung nach QSDFT das Modell für zylindrische Poren und Schlitzporen gewählt, die typisch für Kohlenstoffmaterialien sind. Die Auswertung erfolgte aufgrund der teilweise auftretenden Hysterese für eine bessere Vergleichbarkeit bei allen Proben am Adsorptionsast.^[159]

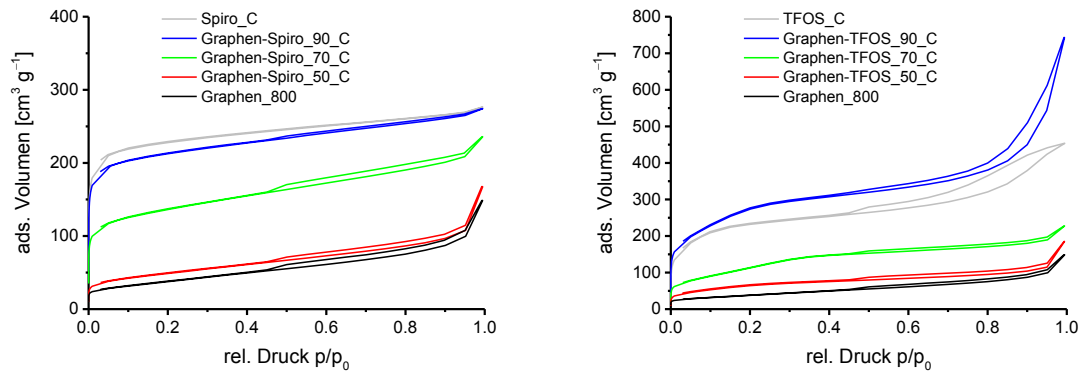


Abbildung 48. Stickstoffsorptionsisothermen der Kohlenstoff/Graphen-Kompositmaterialien, die aus Hybridmaterialien der oberflächeninduzierten Polymerisation von Monomer **1** (links) und **2** (rechts) hergestellt wurden. Zum Vergleich sind die Isothermen des Graphens und der Kohlenstoffe aus der Fällungspolymerisation von **1** und **2** mit aufgetragen.

Abbildung 49 zeigt die berechneten Porenradienverteilungen zwischen 1 und 10 nm, sowie das dazugehörige kummulative Porenvolumen. Die berechneten Werte der spezifischen Oberflächen und der Porenvolumina sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die **Graphen-Spiro**-Kohlenstoffmaterialien einen deutlich größeren Anteil an Mikroporen aufweisen, der mit steigender Beschichtungsstärke zunimmt.

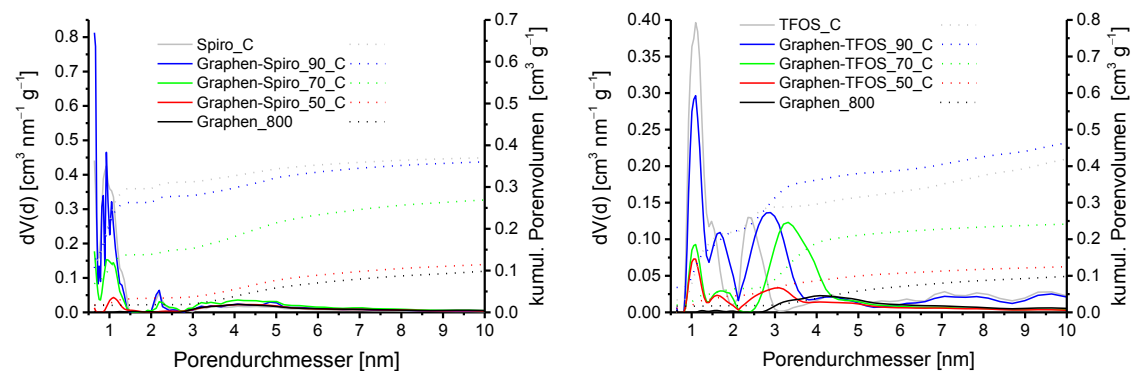


Abbildung 49. Porenradienverteilungen der Kohlenstoff/Graphen-Kompositmaterialien, berechnet aus den Isothermen mit der QSDFT Methode^[148] für zylindrische Poren und Schlitzporen am Adsorptionsast.

Das Gesamtporenvolumen ist für die **Graphen-TFOS**-Kohlenstoffmaterialien höher, während die spezifischen Oberflächen für Materialien mit gleichem Monomeranteil in einem ähnlichen Bereich liegen. Durch das Erhitzen des kommerziellen Graphens auf 800 °C wird dessen spezifische Oberfläche deutlich erhöht. Möglicherweise ist dies, ähnlich dem schlagartigen Erhitzen bei der Graphensynthese, auf ein weiteres Auseinanderblättern der einzelnen Schichten zurückzuführen. Weiterhin bestätigt der nur geringe Einfluss der Beschichtung der

Probe **Graphen_Spiro50_C** die Ergebnisse, dass es hier nur zu einer gering ausgeprägten Beschichtung gekommen ist.

Tabelle 12. Porositätseigenschaften der Kohlenstoff/Graphen-Komposite, ermittelt durch Stickstoffsorption und Auswertung nach BET und QSDFT.

Probe	spez. Oberfläche [m ² g ⁻¹]		Porenvolumen [cm ³ g ⁻¹]	Mikroporen- volumen [cm ³ g ⁻¹]	Mikroporen- anteil [%]
	BET	QSDFT			
Graphen	96	87	0.149	0.009	6.0
Graphen_800	134	152	0.176	0.018	10.2
Graphen_Spiro50_C	172	183	0.193	0.034	17.6
Graphen_Spiro70_C	497	538	0.321	0.139	43.3
Graphen_Spiro90_C	819	823	0.385	0.263	68.3
MSA_Spiro_C	888	876	0.389	0.297	76.3
Graphen_TFOS50_C	227	200	0.211	0.045	21.3
Graphen_TFOS70_C	413	357	0.3	0.065	21.6
Graphen_TFOS90_C	967	890	0.93	0.222	23.9
MSA_TFOS_C	846	720	0.644	0.219	34.0

Generell kann durch die Auswahl des Monomers und dessen Anteil bei der oberflächeninduzierten Zwillingspolymerisation ein Einfluss auf die Porenradienverteilung und die spezifische Oberfläche der finalen Kohlenstoff/Graphen-Kompositmaterialien genommen werden.

3.5 Zwillingspolymerisation auf MWCNTs

Zur Erhöhung des Aspektverhältnisses der Zielmaterialien wurde die basenkatalysierte Zwillingspolymerisation auf mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen (MWCNTs) durchgeführt. Zum Einsatz kamen dabei ARM003 MWCNTs der Firma Array. Kohlenstoff-Nanoröhrchen liegen allgemein stark aggregiert vor. Um diese Aggregate aufzubrechen und die MWCNTs zu dispergieren, wurden diese mit einem Ultraschallstab in verschiedenen Lösungsmitteln behandelt. Die Konzentration an MWCNTs konnte dabei nicht höher als 0.1 m% gewählt werden, da sonst eine Gelierung eintrat. Es wurden für die Zwillingspolymerisation von Monomer **1** auf der Oberfläche demnach 0.1 %ige Dispersionen eingesetzt und als Lösungsmittel, aufgrund der benötigten Temperaturen für die DABCO-katalysierte Polymerisation, Diisopropylnaphthalin (Siedepunkt >250 °C) verwendet.

3.5.1 Basenkatalysierte Zwillingspolymerisation auf MWCNTs

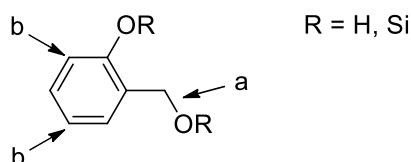
In Analogie zur Zwillingspolymerisation von **1** auf Graphit wurde DABCO als Katalysator für die Zwillingspolymerisation auf MWCNTs verwendet. Monomer **1** wurde zusammen mit dem

Katalysator in einem Kolben vorgelegt und unter Argon eine 0.1 %ige Dispersion der Nanoröhrchen in Diisopropylnaphthalin zugegeben und auf 160 °C erhitzt. Die erhaltenen Hybridmaterialpartikel wurden abzentrifugiert, mit Toluol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Zusammensetzung der erhaltenen Hybridmaterialien ist in Tabelle 13 wiedergegeben. Es ist zu erkennen, dass die gefundene Zusammensetzung der Hybridmaterialien zum Teil deutlich von den theoretisch erwarteten Werten abweicht. Bei einem Anteil von 99 m% Monomer **1** stimmen die Werte noch recht gut über ein. Mit fallendem Monomeranteil wird der Rückstand der Verbrennung in der TGA jedoch nicht wie erwartet kleiner, sondern steigt an. Weiterhin nimmt der Kohlenstoffgehalt mit sinkendem Monomeranteil nicht wie erwartet zu, sondern ab.

Tabelle 13. Zusammensetzung der durch basenkatalysierte Zwillingspolymerisation auf MWCNTs erzeugten Hybridmaterialien, ermittelt durch Elementaranalyse und thermogravimetrische Analyse.

Probe	Anteil Monomer 1 [%]	Kohlenstoffgehalt [%]		Rückstand TGA [%]	
		ber.	gef.	ber.	gef.
MWCNT	0	100	98.0	0	0.8
DABCO-MWCNT_Spiro91	91	65.0	48.9	20.1	36.7
DABCO-MWCNT_Spiro95	95	63.6	58.5	21.0	26.1
DABCO-MWCNT_Spiro98	98	62.5	59.8	21.6	23.2
DABCO-MWCNT_Spiro99	99	62.1	60.4	21.8	22.2

Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass die Zwillingspolymerisation von Monomer **1** auf der Oberfläche nicht vollständig verlief und die Hybridmaterialien einen erhöhten Siliciumdioxidanteil aufweisen. Vermutlich wurde aufgrund der sehr geringen Monomerkonzentration in der Lösung ein höherer Anteil niedermolekularer oder zyklischer, löslicher organischer Polymere gebildet, während das Siliciumdioxid stärker vernetzt und als unlöslicher Feststoff komplett im Hybridmaterial verblieb. Ausführliche Untersuchungen zu zyklischen und multizyklischen Polymeren zeigten, dass für Polykondensationen die Zyklisierungsreaktionen mit niedrigerer Konzentration und steigendem Umsatz zunehmen.^[160] Die Zwillingspolymerisation von **1** kann vereinfacht auch als Polykondensation eines Monomers des Typs ab_2 betrachtet werden, wobei das Salicylalkohol-Fragment als das eigentliche ab_2 -Monomer gesehen und Siliciumdioxid als Nebenprodukt der Polykondensation abgespalten wird. Als „a“ und „b“ werden dabei reaktive Gruppen bezeichnet, die nur miteinander und nicht mit sich selbst reagieren können. Beim Salicylalkohol kann die CH_2OH -Gruppe als reaktive Gruppe „a“, und die für die Friedel-Crafts-Alkylierung zur Verfügung stehenden *ortho*- und *para*-Positionen zur OH-Gruppe des aromatischen Ringes als reaktive Gruppen „b“ gesehen werden (Schema 23). Die bei 91 m% sehr geringe Konzentration von Monomer **1** ergibt sich aus der maximal dispergierbare Menge an MWCNTs von 0.1 m%.



Schema 23. Schematische Darstellung der unterschiedlichen reaktiven Gruppen „a“ und „b“ des Salicylalkohol-Fragmentes in einer Polykondensation.

Um Aussagen zur Morphologie der erhaltenen Materialien treffen zu können, wurden diese mittels REM untersucht (siehe Abbildung 50). Dabei ist zu erkennen, dass die Hybridmaterialien, die durch die Polymerisation von 91 m% Monomer **1** auf MWCNTs erhalten wurden, sehr inhomogen sind. Es sind teilweise unbeschichtete Nanotubes neben beschichteten Stellen zu erkennen (siehe Abbildung 50 b). Daneben werden auch kugelförmige Partikel beobachtet, die auf die Fällungspolymerisation des Zwillingsmonomers hindeuten. Ab 95 m% Monomer **1** sind kaum noch unbeschichtete MWCNTs zu erkennen. Mit steigendem Monomeranteil ist eine Zunahme der Beschichtungsdicke zu beobachten (siehe Abbildung 50 c–f). Des Weiteren wurden größere Aggregate der beschichteten Nanoröhrchen gefunden.

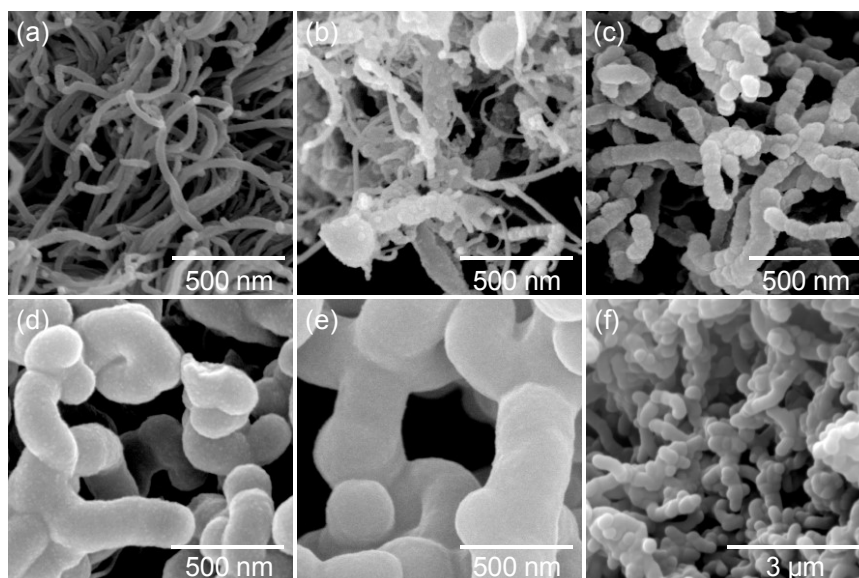


Abbildung 50. REM-Aufnahmen der Hybridmaterialien, die durch DABCO-katalysierte Zwillingspolymerisation von 91 m% (b), 95 m% (c), 98 m% (d), 99 m% (e, f) Monomer **1** auf MWCNTs hergestellt wurden, verglichen mit den eingesetzten MWCNTs (a). Die Proben wurden vor der Messung mit ca. 20 nm Platin besputtert.

Für genauere Aussagen zur Morphologie und Nanostrukturierung der Hybridmaterialien **DABCO-MWCNT_Spiro95**, **DABCO-MWCNT_Spiro98** und **DABCO-MWCNT_Spiro99** wurden diese in ein Epoxidharz eingebettet und mit einem Mikrotom Ultradünnschnitte hergestellt, die mittels HAADF-STEM untersucht wurden (vgl. Abbildung 51). In den TEM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Nanotubes teilweise isoliert und teilweise agglomeriert vorliegen. Die Tendenz zur Agglomeration und die Größe der Agglomerate nehmen mit

steigendem Monomeranteil zu. In allen drei Fällen sind die MWCNTs von einer Hybridmaterialschicht umschlossen. Für die Probe **DABCO-MWCNT_Spiro99** wurden auch separate Pulverteilchen ohne Nanotubes gefunden. Die Beschichtungsdicken betragen etwa 20–40 nm für die Probe **DABCO-MWCNT_Spiro95**, 80–140 nm für **DABCO-MWCNT_Spiro98** und 120–450 nm für **DABCO-MWCNT_Spiro99**. Weiterhin sind an gefundenen Querschnitten der MWCNTs immer Hohlräume im Inneren zu erkennen. Dies lässt darauf schließen, dass die Polymerisation nur an der äußeren Oberfläche der Röhrchen, nicht jedoch im Inneren der MWCNTs, deren Durchmesser mit 10 nm–20 nm angegeben wird,^[161] stattfand.

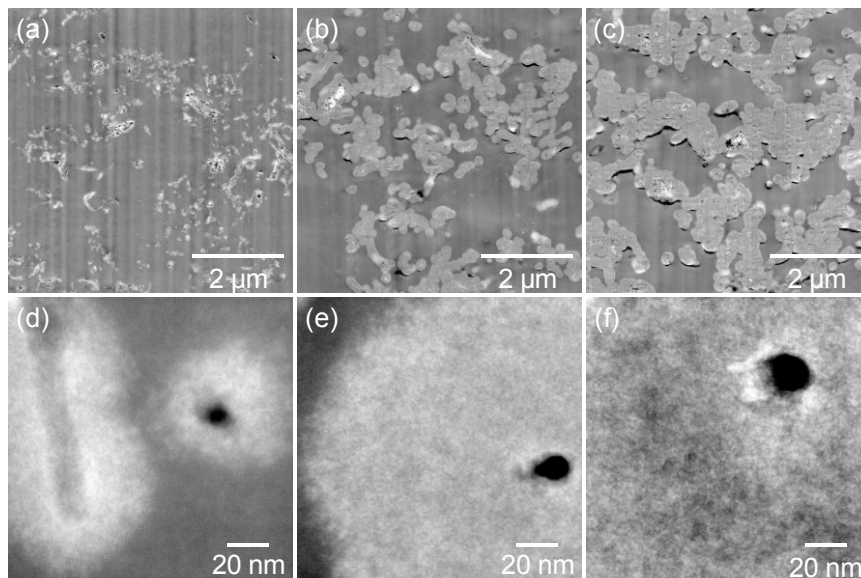


Abbildung 51. HAADF-STEM-Aufnahmen der Hybridmaterialien, die durch DABCO-katalysierte Zwillingspolymerisation von Monomer **1** auf MWCNTs mit 95 m% (a, d), 98 m% (b, e) und 99 m% (c, f) Monomer **1** hergestellt wurden.

In allen Fällen kann die, für die Hybridmaterialien aus der Zwillingspolymerisation von **1** bekannte, Nanostrukturierung mit co-kontinuierlichen siliciumarmen und siliciumreichen Domänen von etwa 2 nm Größe, gefunden werden. Die Beschichtung der MWCNTs durch die Zwillingspolymerisation von Monomer **1** auf der Oberfläche konnte demnach erfolgreich durchgeführt werden. Es wurden Hybridmaterialien mit 1–5 m% MWCNTs erhalten. Eine weitere Erhöhung des CNT-Anteils ist aufgrund der geringen Konzentration der MWCNT-Dispersion auf diesem Wege nicht erfolversprechend. Ebenso wird eine weitere Verringerung des CNT-Anteils nur zu noch größeren Agglomeraten und einem höheren Anteil substratfreier Hybridmaterialpartikel führen.

3.5.2 Umwandlung der Hybridmaterialien in poröse Kohlenstoff/MWCNT-Komposite

Die Hybridmaterialien wurden durch Pyrolyse in Argonatmosphäre bei 800 °C in Kohlenstoff/Siliciumdioxid/MWCNT-Kompositmaterialien umgewandelt. Anschließend sollte das Siliciumdioxid durch Ätzen mit Natronlauge entfernt werden, um poröse Kohlenstoff/MWCNT-

Materialien zu erhalten. Allerdings wurden nach dem Ätzen mit Natronlauge keine porösen Materialien erhalten und die Morphologie zeigte auch deutliche Veränderungen (siehe Abbildung A 15, Anhang), weshalb für weitere Untersuchungen das Siliciumdioxid mit wässriger Flusssäure entfernt wurde. Durch die HF-Behandlung wurde das Siliciumdioxid komplett entfernt, sodass die Kohlenstoffmaterialien keinen Verbrennungsrückstand in der TGA mehr aufweisen (vgl. Tabelle 14, Abbildung A 14, Anhang). Die Kohlenstoffgehalte der Kohlenstoff/MWCNT-Komposite liegen zwischen 89.5 und 93.6 % und weisen keinen klaren Trend auf (Tabelle 14).

Tabelle 14. Zusammensetzung und Eigenschaften der Kohlenstoff/MWCNT-Komposite, ermittelt durch Elementaranalyse, thermogravimetrische Analyse sowie Raman-Spektroskopie.

Probe	Rückstand TGA [%]	Kohlenstoffgehalt [%]	I _D /I _G	G-Bande [cm ⁻¹]
MWCNT	0.8	98.0	0.96	1585
DABCO- MWCNT_Spiro91	0	93.6	0.84	1588
DABCO- MWCNT_Spiro95	0	89.5	0.93	1588
DABCO- MWCNT_Spiro98	0	90.1	0.91	1587
DABCO- MWCNT_Spiro99	0	91.2	0.93	1591

Auch die Raman-Spektren lassen keine genaueren Aussagen über die Kohlenstoff/MWCNT-Kompositmaterialien zu. Das Raman-Spektrum der eingesetzten MWCNTs zeigt im Gegensatz zu dem des Graphits neben der G-Bande auch eine ausgeprägte D-Bande und ist vergleichbar mit Literaturspektren.^[162]

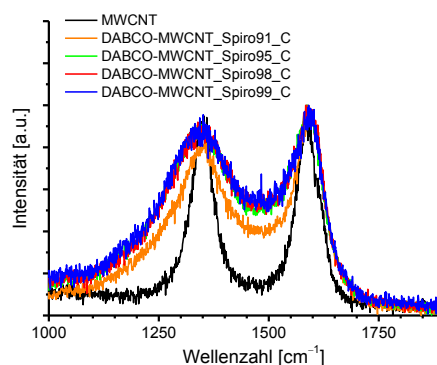


Abbildung 52. Normierte Raman-Spektren der Kohlenstoff/MWCNT-Kompositmaterialien mit variabler Dicke der amorphen Kohlenstoffbeschichtung, verglichen mit dem Spektrum der eingesetzten MWCNTs.

Ob die D-Bande in CNTs, ähnlich wie in graphitischen Kohlenstoffen, Rückschlüsse auf Defekte zulässt oder nicht, wird in der Literatur als unklar beschrieben. Sie wird oft schmaler als die von amorphen Kohlenstoff gefunden.^[163] Häufig wird die D-Bande auch auf

Verunreinigungen mit amorphem Kohlenstoff zurückgeführt. In den vorliegenden Raman-Spektren der C/MWCNT-Kompositmaterialien ist der einzig charakteristische Unterschied die Breite der Peaks. Für die eingesetzten MWCNTs ist sie am niedrigsten, für die Probe **DABCO-MWCNT_Spiro91** schon deutlich höher, und die anderen Proben liefern noch breitere Banden, jedoch untereinander nahezu identische Spektren. Die Lage der G-Bande verschiebt sich auch nur minimal zu höheren Wellenzahlen, was auf einen leicht steigenden Anteil an sp^3 -Kohlenstoff hindeutet.^[155]

Die REM-Aufnahmen (Abbildung 53) zeigen, dass die Morphologie der Kompositmaterialien aus porösem Kohlenstoff und MWCNTs denen der Hybridmaterialien ähneln. Es ist allerdings ein leichter Schrumpf zu erkennen.

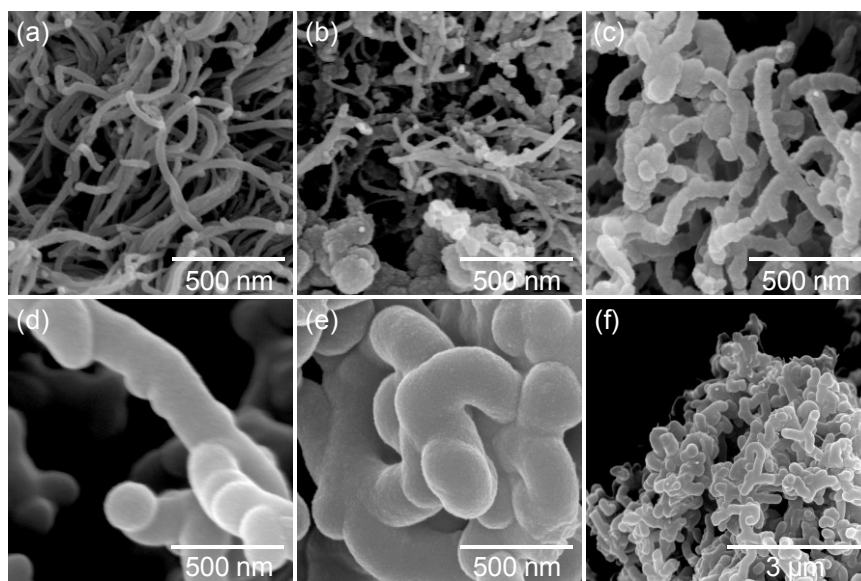


Abbildung 53. REM-Aufnahmen der Kohlenstoff/MWCNT-Komposite, erhalten durch Carbonisieren und HF-Behandlung der Hybridmaterialien, die durch Zwillingspolymerisation von 91 m% (b), 95 m% (c), 98 m% (d), 99 m% (e,f) Monomer **1** an MWCNTs hergestellt wurden, verglichen mit den eingesetzten MWCNTs (a). Die Proben wurden vor der Messung mit ca. 20 nm Platin besputtert.

Die Porosität der C/MWCNT-Kompositmaterialien wurde mittels Stickstoffsorption untersucht (siehe Abbildung 54). Die erhaltenen Sorptionsisothermen ähneln in allen Fällen Typ I-Isothermen nach IUPAC.^[147] Mit abnehmender Beschichtungsdicke ist dabei ein zunehmender Anstieg bei steigenden Relativdrücken zu erkennen, was auf einen steigenden Mesoporenanteil hindeutet. Weiterhin tritt für die Proben **DABCO-MWCNT_Spiro91** und **DABCO-MWCNT_Spiro95** eine Hysterese auf, wie sie auch für die reinen MWCNTs gefunden wird. Diese Hysterese kann als H3-Hysterese klassifiziert werden und deutet auf Schlitzporen durch Agglomerate plättchenförmiger Partikel hin. Mit steigendem Anteil an amorphem Kohlenstoff ist sie weniger ausgeprägt. Ein ähnlicher Verlauf der Isothermen wird auch in der Literatur für MWCNTs beschrieben.^[164] Es ist denkbar, dass die Hysterese auch durch die Agglomerate der Nanotubes hervorgerufen wird. Die aus den Isothermen errechneten Porenradienverteilungen und spezifischen Oberflächen zeigen, dass mit steigender Beschichtungsdicke

der Anteil an Mikroporen und damit auch die spezifische Oberfläche zunimmt (siehe Tabelle 15).

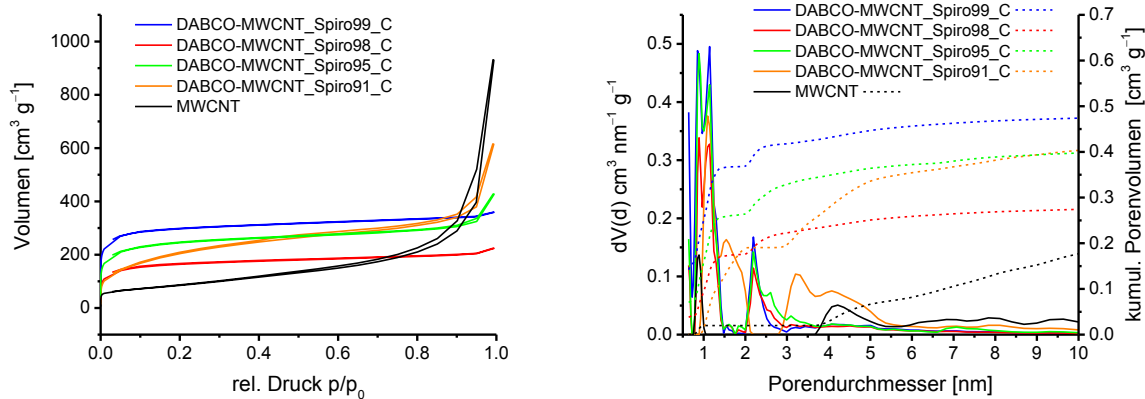


Abbildung 54. Stickstoffsorptionsisothermen und Porenradienverteilungen der porösen Kohlenstoff/MWCNT-Komposimaterialien, erhalten durch Zwillingspolymerisation von Monomer **1** auf MWCNTs, anschließend Carbonisieren und Herauslösen des Siliciumdioxids mit Flusssäure.

Durch Zwillingspolymerisation auf MWCNTs und Umwandlung der Hybridmaterialbeschichtung in porösen Kohlenstoff sind Kohlenstoffkomposite mit spezifischen Oberflächen bis etwa $1100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ zugänglich. Durch die geringe Konzentration der MWCNT-Dispersionen können jedoch nur kleine Mengen in einem engen Bereich des Verhältnisses Monomer:Substrat erhalten werden.

Tabelle 15. Porositätseigenschaften der Kohlenstoff/MWCNT-Komposite, ermittelt durch Stickstoffsorption und Auswertung nach BET und QSDFT.

Probe	spez. Oberfläche [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$]		Porenvolumen [$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$]	Mikroporenvolumen [$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$]	Mikroporenanteil [%]
	BET	QSDFT			
MWCNT	309	286	0.933	0.199	21.3
DABCO-MWCNT_Spiro91	727	533	0.706	0.190	26.9
DABCO-MWCNT_Spiro95	907	839	0.531	0.264	49.7
DABCO-MWCNT_Spiro98	612	544	0.306	0.176	57.5
DABCO-MWCNT_Spiro99	1146	1135	0.500	0.368	73.6

3.6 Simultane Zwillingspolymerisation auf Graphit und MWCNTs

Zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten widmen sich der Erhöhung der Energiedichte von Lithiumionen-Akkumulatoren durch Variation des Anodenmaterials. Der derzeit meist verwendete Graphit zeichnet sich vor allem durch eine hohe Zyklenstabilität, nicht aber durch eine hohe spezifische Kapazität aus. Um diese zu erhöhen, können auch Metalle verwendet werden, die mit Lithium Legierungen bilden. Dabei werden vor allem Zinn und Silicium

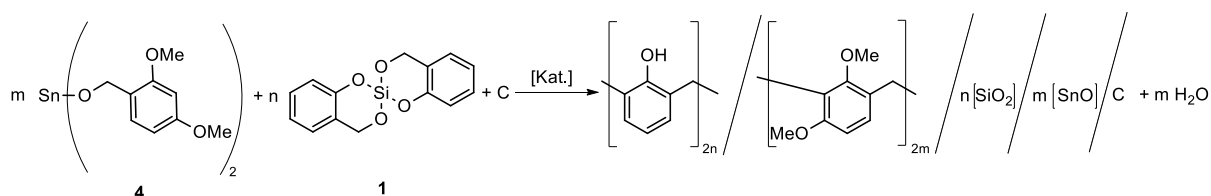
aufgrund ihrer hohen Verfügbarkeit untersucht. Die Legierungen ermöglichen spezifische Kapazitäten von 990 mAh g^{-1} für $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ und 4200 mAh g^{-1} für $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$, die in beiden Fällen deutlich über den 370 mAh g^{-1} kommerzieller Graphitanoden liegt.^[165] Allerdings wird beim Laden und Entladen eine große Volumenexpansion und -kontraktion von etwa 300 % beobachtet.^[166] Durch die wiederholte mechanische Belastung beim Laden und Entladen zerfällt das Anodenmaterial nach und nach und weist daher nur eine geringe Zyklenstabilität auf. Die Reduktion der Größe der Zinnpartikel kann die absolute Ausdehnung verringern und damit die Zyklenstabilität erhöhen,^[167] jedoch geht eine Verringerung der Partikelgröße mit verschiedenen Problemen einher.^[168] Ein Lösungsansatz wird in dem Einsatz von Zinn/Kohlenstoff-Kompositmaterialien mit Zinnpartikeln zwischen 10–30 nm gesehen, womit stabile reversible spezifische Kapazitäten von 450 mAh g^{-1} erreicht wurden.^[169]

Die (simultane) Zwillingspolymerisation zinnhaltiger Monomere wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Mehring (TU Chemnitz) intensiv untersucht.^[31–33] Durch Erhitzen der zunächst erhaltenen Hybridmaterialien in einem Argon/Wasserstoff-Strom können nanostrukturierte C/SiO₂/Sn-Komposite erhalten werden.^[32,33] Allerdings werden beim Einsatz als Anodenmaterial in Lithiumionen-Akkumulatoren nur geringe spezifische Kapazitäten erreicht.^[170] Ziel der im Folgenden geschilderten simultanen Zwillingspolymerisation von Zinn(II)-2,4-dimethoxyphenylmethanolat (Monomer **4**) und Monomer **1** auf Graphit und MWCNTs war es, eine poröse Kohlenstoffbeschichtung mit eingeschlossenen elementaren Zinnpartikeln in Nanometerbereich zu erhalten. Durch das Graphittemplat sollte dabei eine verbesserte Leitfähigkeit der Materialien und durch die relativ niedrige Beschichtungsdicke, verglichen mit Bulkmaterialien, eine bessere Zugänglichkeit zu den Zinnpartikeln in Batterieanwendungen erreicht werden.

Die Synthese der zinnhaltigen Hybridmaterialien wurde in Kooperation mit C. Leonhardt (Arbeitskreis Prof. Dr. M. Mehring, TU Chemnitz) durchgeführt, der das Monomer Zinn(II)-2,4-dimethoxyphenylmethanolat (Verbindung **4**) zur Verfügung stellte und dessen Polymerisationsverhalten untersuchte. Dabei zeigte sich, dass die Polymerisation von Monomer **4** allein zu einer Phasenseparation im Mikrometerbereich und nicht zu nanostrukturierten Domänen führte. Deswegen erfolgte für die Erzeugung kleiner Strukturdomänen die simultane Zwillingspolymerisation von Monomer **4** mit **1**.^[170] Diese wurde in Substanz und Lösung durchgeführt. Entsprechende Untersuchungen ergaben, dass durch die Lewis-Acidität der Zinn(II)-Verbindung die Polymerisation auch ohne Katalysator erfolgen kann, wobei jedoch noch unumgesetzte Si–O–CH₂-Bindungen gefunden werden.^[170] Aus diesem Grund, und da durch die Zugabe einer Base ein höherer Umsatz erreicht wird, wurde die simultane Zwillingspolymerisation von Monomer **1** und **4** unter Zugabe von DABCO durchgeführt. Zum Vergleich der Morphologie und Nanostrukturierung wurde ein Versuch ohne zusätzlichen Katalysator durchgeführt.

3.6.1 Synthese der Hybridmaterialien

Die Beschichtung von Graphit und MWCNTs wurde nach der in Schema 24 gezeigten allgemeinen Reaktionsgleichung analog zur Beschichtung mit Monomer **1** allein (vgl. Kapitel 3.3 und 3.5) durchgeführt.



Schema 24. Reaktionsgleichung der simultanen Zwillingspolymerisation von Zinn(II)-2,4-dimethoxyphenylmethanolat (**4**) und 2,2'-Spiro[4H-1,3,2-benzodioxasilin] (**1**).

Die Synthesebedingungen und die Zusammensetzung der erhaltenen Hybridmaterialien sind in Tabelle 16 zusammengefasst. Die theoretischen Werte des Kohlenstoffgehaltes wurden unter Annahme des vollständigen Umsatzes beider Monomere berechnet. Für die Rückstände der TG-Untersuchungen wird von einer Oxidation des laut Reaktionsgleichung entstehenden Zinn(II)-oxids zu Zinn(IV)-oxid ausgegangen.

Tabelle 16. Zusammensetzung der durch simultane Zwillingspolymerisation auf Graphit und MWCNTs erzeugten Hybridmaterialien, ermittelt durch Elementaranalyse und thermogravimetrische Analyse.

Probe	Substrat [g]	Monomer 1 [g]	Monomer 4 [g]	Kohlenstoff- gehalt [%]		Rückstand TGA [%]	
				ber.	gef.	ber.	gef.
DABCO-Gr_Spiro50_Sn	1.280	1.250	0.698	73.9	73.4	15.7	22.6
Gr_Spiro50_Sn	0.865	0.865	0.480	73.7	72.9	15.9	21.3
DABCO-MWCNT_Spiro97_Sn	0.025	0.887	0.492	57.5	56.2	25.6	24.5
DABCO-Gr_Spiro33_Sn	1.078	0.539	0.539	77.4	68.4	13.8	18.7
Spiro@DABCO-Gr_Spiro33_Sn	1.005	0.504	-	66.2	65.4	19.8	20.7

Es zeigt sich, dass die ermittelten Kohlenstoffgehalte gut mit den erwarteten Werten übereinstimmen. Einzige Ausnahme ist die Probe **DABCO-Gr_Spiro33_Sn**. Sie zeigt einen deutlich zu niedrigen Kohlenstoffgehalt. Dies deutet zusammen mit dem deutlich erhöhten TGA-Rückstand darauf hin, dass die Polymerisation der organischen Bestandteile nicht vollständig ablief und dabei ein höherer Anteil löslicher monomerer und oligomerer Bauteile entstand, der im Lösungsmittel verblieb. Dies ist die einzige Probe, bei der die Monomere **1** und **4** zur Erhöhung des Zinngehaltes im Verhältnis 1:1 eingesetzt wurden. Es zeigte sich in DSC-Untersuchungen (Abbildung 55 links), dass die Polymerisation von Monomer **1** durch die zinnhaltige Beschichtung der Probe **DABCO-Gr_Spiro33_Sn** katalysiert werden kann. Die Probe **Spiro@DABCO-Gr_Spiro33_Sn** wurde aus der Probe **DABCO-Gr_Spiro33_Sn** durch

erneutes Suspendieren in Diisopropylnaphthalin und oberflächeninduzierte Zwillingspolymerisation von Monomer **1** (5 h bei 160 °C) hergestellt. Daher wurden die Werte der Probe **Spiro@DABCO-Gr_Spiro33_Sn** in Tabelle 16 mit dem Kohlenstoffgehalt und dem TGA-Rückstand der Probe **DABCO-Gr_Spiro33_Sn** errechnet. Weiterhin zeigen DSC-Experimente keinen Wärmestrom beim Erhitzen des Hybridmaterials **DABCO-Gr_Spiro33_Sn** allein. Dies deutet darauf hin, dass keine Nachbehandlung des Hybridmaterials nötig ist und alle Si–O–CH₂-Bindungen umgesetzt wurden.

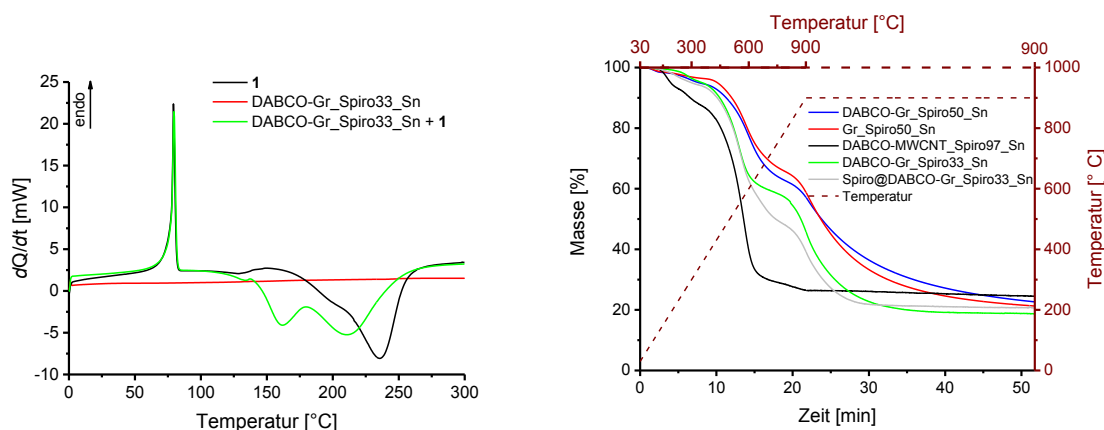


Abbildung 55. Thermogramme der DSC-Untersuchungen des Hybridmaterials **DABCO-Gr_Spiro33_Sn** sowie der Polymerisation von Monomer **1** allein und in Gegenwart des Hybridmaterials (links; Heizrate 10 K min⁻¹, Stickstoffstrom 50 mL min⁻¹) und TG-Untersuchung aller erhaltenen zinnhaltigen Hybridmaterialien (rechts; Heizrate 40 K min⁻¹, 30 min Haltezeit, Luftstrom 20 mL min⁻¹).

Die Morphologie der Materialien wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht (siehe Abbildung 56).

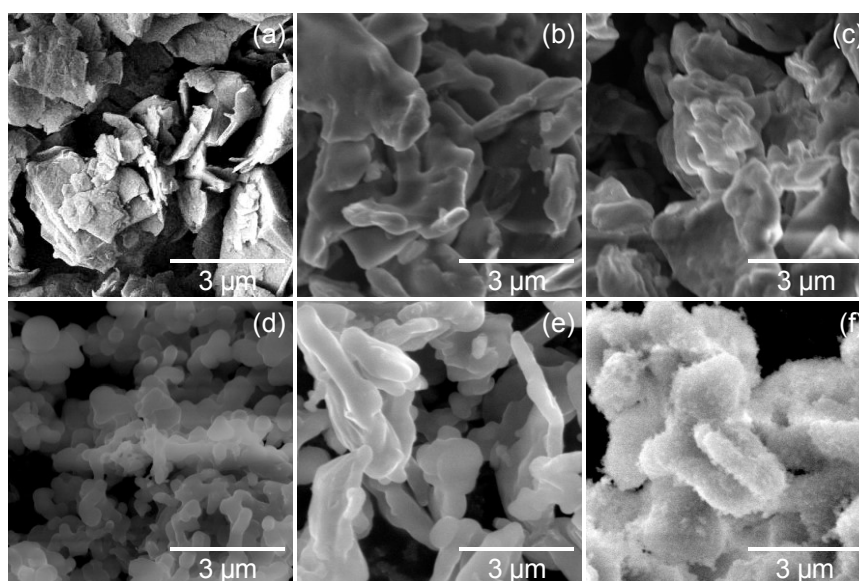


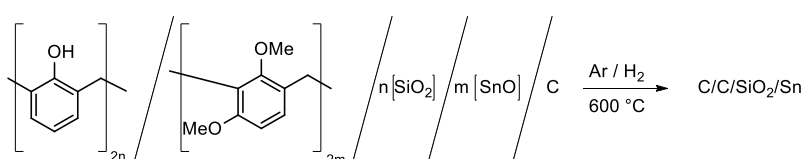
Abbildung 56. REM-Aufnahmen der Hybridmaterialien **DABCO-Gr_Spiro50_Sn** (b) **Gr_Spiro50_Sn** (c), **DABCO-MWCNT_Spiro97_Sn** (d), **DABCO-Gr_Spiro33_Sn** (e) und **Spiro@DABCO-Gr_Spiro33_Sn** (f), die durch simultane Zwillingspolymerisation von Monomer **1** und **4** auf Graphit und MWCNTs erzeugt wurden, verglichen mit dem eingesetzten Graphit (a). Die Proben wurden vor der Messung mit ca. 20 nm Platin besputtert.

In den Aufnahmen ist zu erkennen, dass es in allen Fällen zu einer erfolgreichen Beschichtung der Template kam. Für die Beschichtung der MWCNTs (Abbildung 56 d) fällt auf, dass deutlich mehr sphärische Partikel zu sehen sind als bei der Beschichtung mit Monomer **1** allein (vgl. Kapitel 3.5). Dies deutet darauf hin, dass mehr substratfreies Hybridmaterial enthalten ist.

Ein Vergleich der Proben **DABCO-Gr_Spiro33_Sn** und **Spiro@DABCO-Gr_Spiro33_Sn** zeigt, dass es durch die erneute Beschichtung zu einer Erhöhung der Schichtdicke kam. Die zusätzliche Schicht ist dabei nicht so glatt, wie für die Zwillingspolymerisation von **1** üblich.

3.6.2 Umwandlung der Hybridmaterialien in C/C/SiO₂/Sn-Komposite

Um eine zinnhaltige und elektrochemisch stabile Beschichtung zu erhalten, wurden die Hybridmaterialien in einem Gasstrom aus 95 % Argon und 5 % Wasserstoff bei 600 °C reduziert. Die Hybridmaterialien werden dabei, wie in Schema 25 gezeigt, zu Kompositmaterialien aus Siliciumdioxid, Zinn, porösem Kohlenstoff und Graphit oder MWCNTs umgesetzt. Ohne den Wasserstoffanteil würde Zinn(II)-oxid bei 250–425 °C zu elementarem Zinn und Zinn(IV)-oxid disproportionieren.^[68]



Schema 25. Reaktionsgleichung der Reduktion des Hybridmaterials der simultanen Oberflächen-zwillingspolymerisation von Monomer **1** und **4** auf unterschiedlichen Kohlenstoffen zur Erzeugung Kohlenstoff/Kohlenstoff/Siliciumdioxid/Zinn-Kompositmaterialien.

Die Kompositmaterialien wurden mittels XRPD untersucht, um diese Reaktion zu bestätigen. Die Diffraktogramme sind in Abbildung 57 dargestellt und zeigen in allen Fällen die Reflexe für elementares Zinn.

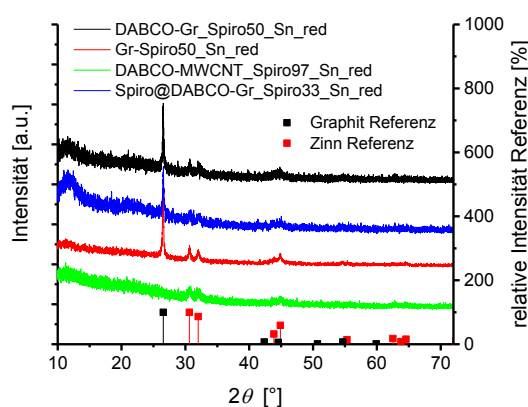


Abbildung 57. Röntgenpulverdiffraktogramme der bei 600 °C im Argon-/Wasserstoffstrom reduzierten Hybridmaterialien, erhalten aus der simultanen Zwillingspolymerisation der Monomere **1** und **4** und Vergleich mit den in der Literatur beschriebenen Reflexen für Graphit und Zinn.

Kristallines Zinn(IV)-oxid wird in den Proben nicht gefunden, was auf eine vollständige Reduktion des Zinn(II)-oxids zu elementarem Zinn schließen lässt. Bei den graphithaltigen Proben ist zusätzlich zu den Reflexen des Zinns auch der intensivste Reflex des Graphits deutlich zu erkennen.

Die Morphologie der reduzierten Hybridmaterialien wurde mittels HAADF-STEM untersucht (Abbildung 58 und Abbildung A 18, Anhang). Dabei wird Zinn als das schwerste Atom am hellsten dargestellt. Mittels Elektronenbeugung konnten in Übereinstimmung mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen kristallines Zinn bei allen Proben und Graphit bei den Proben **DABCO-Gr_Spiro50_Sn_red**, **Gr_Spiro50_Sn_red** und **Spiro@DABCO-Gr_Spiro33_Sn_red** nachgewiesen werden (Abbildung A 18, Anhang).

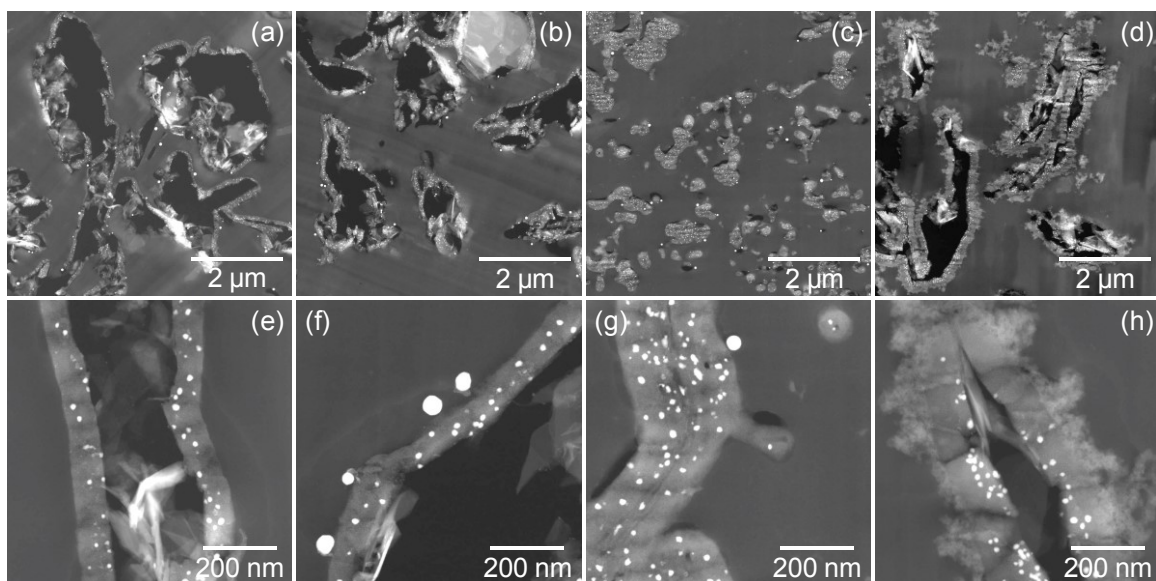


Abbildung 58. HAADF-STEM-Aufnahmen der Hybridmaterialien **DABCO-Gr_Spiro50_Sn_red** (a, e) **Gr_Spiro50_Sn_red** (b, f) **DABCO-MWCNT_Spiro97_Sn_red** (c, g) und **Spiro@DABCO-Gr_Spiro33_Sn_red** (d, h), erhalten durch simultane Zwillingspolymerisation von Monomer **1** und **4** auf Graphit und MWCNTs und Reduktion bei 600 °C im Argon-/Wasserstoffstrom.

Die beiden Proben **DABCO-Gr_Spiro50_Sn_red** und **Gr_Spiro50_Sn_red** zeigen in den HAADF-STEM-Aufnahmen keine signifikanten Unterschiede. Bei beiden reduzierten Proben wird um das Graphit eine etwa 80–140 nm dicke Beschichtung beobachtet, die 8–30 nm große, kristalline Zinnpartikel enthält. Vereinzelt sind auch bis zu 80 nm große Zinnpartikel auf der Oberfläche der Partikel und außerdem substratfreie Partikel zu erkennen, die ebenfalls 8–30 nm große, kristalline Zinnpartikel enthalten.

Für die Probe **DABCO-MWCNT_Spiro97_Sn_red** werden, ähnlich wie in Kapitel 3.5.1, isolierte und aggregierte Nanoröhrchen gefunden, die von einer Beschichtung umhüllt sind und im Inneren einen Hohlraum aufweisen. Die Dicke der Beschichtung beträgt 30–80 nm und sie enthält kristalline Zinnpartikel von 5–30 nm Größe. An der Oberfläche werden bis zu 60 nm große Zinnpartikel gefunden. Die Ergebnisse sind ähnlich denen der simultanen

Zwillingspolymerisation dieser Monomere in Substanz oder als Fällungspolymerisation.^[170] Die Zinnpartikel können auf ein Herauslaufen des Zinns aus der porösen Matrix zurückgeführt werden. Die Reduktion des Hybridmaterials erfolgt bei 600 °C und damit deutlich über dem Schmelzpunkt von Zinn, der mit 232 °C angegeben wird.^[68] Um dieses Herauslaufen und damit die Bildung größerer Zinnpartikel zu verhindern, wurde eine zusätzliche Hybridmaterialschiicht durch die oberflächeninduzierte Zwillingspolymerisation von Monomer **1** auf den beschichteten Graphitpartikeln **DABCO-Gr_Spiro33_Sn** aufgetragen. In den HAADF-STEM-Aufnahmen der nach Reduktion erhaltenen Probe **Spiro@DABCO-Gr_Spiro33_Sn_red** ist zu erkennen, dass es möglich ist, das Herauslaufen durch eine zusätzliche Hybridmaterialschicht zu verhindern. Um die Graphitpartikel ist zunächst eine 70–140 nm dicke Hülle zu erkennen, die 5–30 nm große, kristalline Zinnpartikel enthält. Diese Schicht wird von einer etwa 20–150 nm dicken Hybridmaterialschiicht umgeben, die keine kristallinen Zinnpartikel enthält. Es wird vereinzelt substratfreies Kompositmaterial, jedoch keine größeren Zinnpartikel an der Oberfläche gefunden.

3.6.3 Elektrochemische Untersuchungen

Die erhaltenen Kompositmaterialien wurden bei der BASF SE unter Leitung von Dr. H. Wolf als Komponente des Anodenmaterials in einem Lithiumionen-Akkumulator untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchung der Zyklenstabilität der Probe **DABCO-Gr_Spiro50_Sn_red** sind in Abbildung 59 zu sehen.

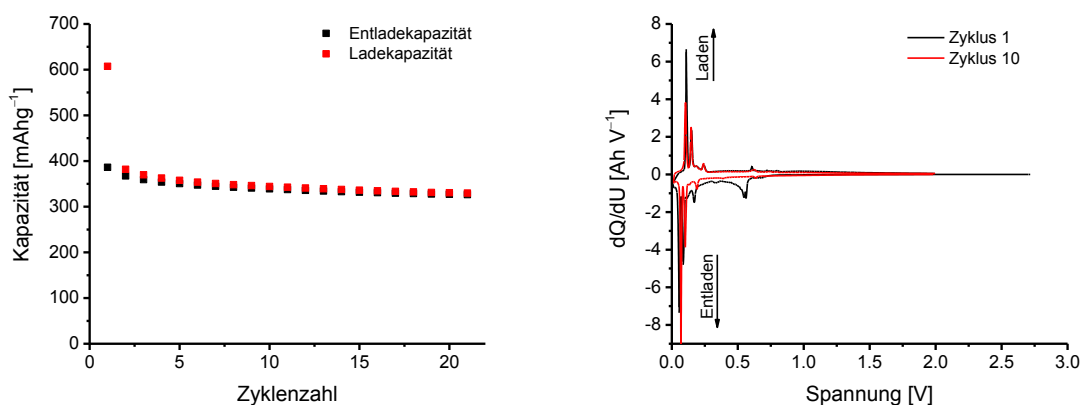


Abbildung 59. Zyklenstabilität des Kompositmaterials in einer Halbzelle gegenüber Lithium (links) und differentielle Kapazität des Elektrodenmaterials über der Spannung (rechts) der Probe **DABCO-Gr_Spiro50_Sn_red**.

Die Entladekapazität beträgt im ersten Zyklus nur 386 mAh g⁻¹. Allerdings werden nach 21 Zyklen noch 327 mAh g⁻¹ erreicht. Die unter gleichen Bedingungen erzeugten Kohlenstoff/Siliciumdioxid/Zinn-Komposite, erhalten aus der substratfreien simultanen Fällungspolymerisation der Zwillingsmonomere **1** und **4**, zeigen eine anfängliche Kapazität von 545 mAh g⁻¹, die recht schnell einbricht und nach 17 Zyklen nur noch 189 mAh g⁻¹ beträgt.^[170]

Die anfängliche Kapazität liegt höher als bei der Probe **DABCO-Gr_Spiro50_Sn_red**, welche durch Reduktion des Hybridmaterials der simultane Zwillingspolymerisation auf Graphit erhalten wurde, jedoch ist die Zyklenstabilität deutlich geringer. Durch die Auftragung der differentiellen Kapazität über der Spannung können Informationen über die ablaufenden Reaktionen gewonnen werden. Für die Lithiierung von Zinn wird dabei im Ladevorgang ein Peak zwischen 0.5–0.8 V gefunden. Die Delithiierung findet beim Entladen zwischen 0.3–0.7 V statt.^[171] In der untersuchten Probe (Abbildung 59 rechts) wird trotz eines mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelten Zinngehalts von etwa 28 m% nur eine leichte Lithiierung des Zinns im ersten Entladezyklus beobachtet. Die gefundenen Peaks zwischen 0–0.3 V im Lade- sowie Entladevorgang können auf die Interkalation sowie Deinterkalation in das Graphit zurückgeführt werden.^[172]

Durch simultane Zwillingspolymerisation der Monomere **1** und **4** können demnach Graphit und MWCNTs mit einer Kohlenstoff/Siliciumdioxid/Zinn-Nanokompositbeschichtung umgeben werden. Durch eine erneute Beschichtung mit Monomer **1** lässt sich das Herauslaufen des Zinns bei der Reduktion verhindern. Es zeigte sich jedoch, dass das Zinn auch in der relativ dünnen Beschichtung von 80–140 nm elektrochemisch nicht zugänglich ist und daher diese Kohlenstoff/Kohlenstoff/Siliciumdioxid/Zinn-Komposite nicht als Anodenmaterial in einem Lithiumionen-Akkumulator geeignet sind. Denkbar wäre, dass durch das Einbringen einer Opferkomponente zusätzliche Poren in der Beschichtung und damit Diffusionswege geschaffen werden. Diese könnten in weiteren Arbeiten eine Zugänglichkeit des Zinns ermöglichen.

3.7 Zwillingspolymerisation auf funktionalisierten Polystyrolsubstraten

Wie in Kapitel 2.7.3 beschrieben, konnten verschiedene poröse Kohlenstoffhohlkugeln durch Zwillingspolymerisation an Siliciumdioxidtemplaten und anschließendes Carbonisieren und Herauslösen des Siliciumdioxid erhalten werden.^[118,119,121] Diese zeigen gute Eigenschaften als Komponente des Kathodenmaterials in Li-S-Akkumulatoren. Da die verwendeten Substrate sehr breite Größenverteilungen besaßen, werden dabei Kohlenstoffhohlkugelmischungen mit unterschiedlichen Durchmessern erhalten. Weiterhin lassen sich dabei nur Hohlkugeln erhalten, wenn auch das Siliciumdioxid in der Schale der Kugel herausgelöst wird. Durch die Zwillingspolymerisation auf Polystyrolpartikeln kann hier ein alternativer Syntheseweg zu Kohlenstoffhohlkugeln mit einheitlicher Größe geschaffen werden. Besonders interessant ist dabei auch, dass Hohlkugeln mit einem variablen Siliciumdioxidgehalt der Hülle erzeugt werden können (siehe Abbildung 60). Nachdem die Zwillingspolymerisation auf den Partikeln erfolgt ist, lässt sich das Polystyroltemplat auf unterschiedlichen Wegen entfernen. Es kann mit geeigneten Lösungsmitteln extrahiert oder durch Erhitzen über die Ceiling-Temperatur depolymerisiert und entfernt werden. Da das Phenolharz des Phenolharz/Siliciumdioxid-

Hybridmaterials durch Pyrolyse in Kohlenstoff umgewandelt werden soll, wird auf eine vorherige Extraktion des Polystyrols verzichtet. Die Depolymerisation des Polystyrols erfolgt während des Aufheizens im Carbonisierungsprozess. Dadurch werden C/SiO₂-Hohlkugeln erhalten, woraus das Siliciumdioxid entfernt werden kann. Die erhaltenen porösen Kohlenstoffhohlkugeln sollen auf ihr Anwendungspotential in Li-S-Akkumulatoren untersucht werden.

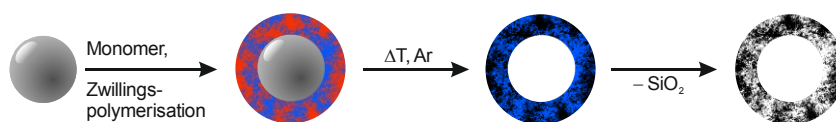
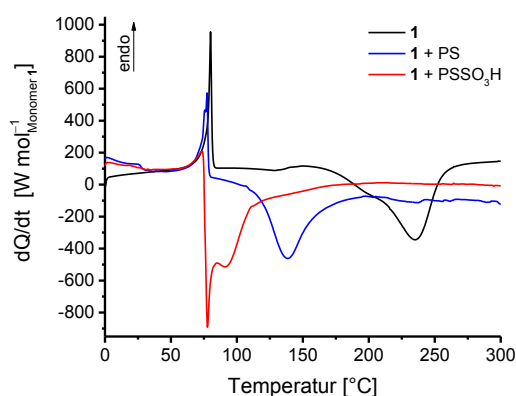


Abbildung 60. Schematische Darstellung der Erzeugung von porösen Kohlenstoffhohlkugeln durch Zwillingspolymerisation auf sulfonierten Polystyrolpartikeln und anschließende Umwandlung der Hybridmaterialbeschichtung in porösen Kohlenstoff.

Die eingesetzten Partikel wurden von Dr. Choudhury (Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.) zur Verfügung gestellt und durch die Emulsionspolymerisation von 95 % Styrol und 5 % Acetoacetoxyethylmethacrylat in Wasser erhalten. Trotz der 5 % Comonomer werden die Partikel als Polystyrolpartikel bezeichnet.

3.7.1 Voruntersuchungen

Der Einfluss der Polystyrolpartikel auf die Zwillingspolymerisation von **1** wurde mittels DSC untersucht (Abbildung 61). Die Gegenwart der Partikel senkt den Onset des exothermen Peaks, der auf die Polymerisation von **1** schließen lässt, von 197 °C auf 117 °C.



Probe	Onset [°C]	Peak [°C]
1	197	236
1 + PS	117	138
1 + PSSO₃H	–	78

Abbildung 61. Thermogramme der DSC-Untersuchungen der Polymerisation von Monomer **1** allein, in Gegenwart von Polystyrolpartikeln sowie in Gegenwart von sulfonierten Polystyrolpartikeln (Heizrate 10 K min⁻¹, Stickstoffstrom 50 mL min⁻¹).

Dies ist vermutlich auf den Anteil des Comonomers Acetoacetoxyethylmethacrylat zurückzuführen. In Analogie zu Milchsäure und Oxalsäure, welche die Zwillingspolymerisation von **1** ebenfalls katalysieren,^[13] ist eine Katalyse durch Chelatkomplexe dabei wahrscheinlicher als durch die CH-Acidität der Acetylaceton-Einheit. Da Polystyrol eine Glasübergangstemperatur von etwa 100 °C besitzt^[173] und eine geringe Lösungsmittelbeständigkeit aufweist,^[174] sollte

die Beschichtung jedoch bei einer Temperatur von unter 100 °C stattfinden. Um eine Polymerisation auf der Oberfläche schon bei niedrigen Temperaturen zu ermöglichen und auch Zwillingsmonomere einsetzen zu können, die nur kationisch polymerisiert werden können, wurden die Partikel mit konzentrierter Schwefelsäure sulfoniert. Die sulfonierten Partikel setzen die Polymerisationstemperatur von **1** nochmals deutlich herab. Es kann dabei keine Onsettemperatur angegeben werden, da die Polymerisation von **1** sofort mit dem Schmelzen einsetzt. Reines Polystyrol ist in einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Dichlormethan oder Tetrahydrofuran gut löslich,^[174] die als Lösungsmittel für die Zwillingsmonomere in Frage kommen. In Diethylether waren die Polystyrolpartikel ebenso nicht formstabil, sondern blieben nach Entfernen des Lösungsmittels als unförmiger Schaum zurück. Nur in *n*-Hexan, als geeignetem Lösungsmittel für die Zwillingsmonomere, zeigten die Polystyrolpartikel eine Formstabilität.

3.7.2 Oberflächeninduzierte Polymerisation auf sulfonierten Polystyrolsubstraten

Die oberflächeninduzierte Zwillingspolymerisation des Monomers **1** wurde in einer Suspension der Partikel in *n*-Hexan durchgeführt. Das Substrat wurde zuvor für 10 min im Ultraschallbad in *n*-Hexan suspendiert und anschließend die Monomerlösung zugegeben, wobei ein Farbumschlag nach rosa eintrat. Die erhaltenen Hybridmaterialien wurden abzentrifugiert, mit *n*-Hexan gewaschen und untersucht. In Tabelle 17 sind die hergestellten Hybridmaterialien und die ermittelte Zusammensetzung zusammengefasst. Für die sulfonierten Polystyrolkugeln kann kein theoretischer Wert für den Kohlenstoffgehalt angegeben werden, da dieser vom Sulfonierungsgrad abhängig ist. Der Schwefelgehalt aller Proben liegt unterhalb der Nachweisgrenze, der Kohlenstoffgehalt hat sich jedoch durch die Sulfonierung leicht verringert, was darauf hindeutet, dass nur wenige der aromatischen Ringe sulfoniert wurden. Dies wird auch erwartet, da die Sulfonierung nur an der äußeren Oberfläche der Partikel stattfindet.

Tabelle 17. Zusammensetzung der durch oberflächeninduzierte Zwillingspolymerisation auf sulfonierten Polystyrolpartikeln erzeugten Hybridmaterialien, ermittelt durch Elementaranalyse und thermogravimetrische Analyse.

Probe	Anteil Monomer 1 [%]	Kohlenstoffgehalt [%]		Rückstand TGA [%]	
		ber.	gef.	ber.	gef.
PS	0	92.3	91.9	0	0
PSSO₃H	0	—	89.2	0	0
PSSO₃H_Spiro40	40	78.2	77.4	8.8	7.9
PSSO₃H_Spiro50	50	75.5	74.5	11.0	9.6

Die Werte für den theoretischen Kohlenstoffgehalt der Hybridmaterialien wurden ausgehend von den ermittelten Werten der sulfonierten Polystyrolpartikel errechnet. Für die TG-Untersuchungen unter Luft wird davon ausgegangen, dass die organischen Bestandteile

verbrennen und nur das Siliciumdioxid zurückbleibt. Es zeigt sich, dass sowohl der Kohlenstoffanteil, als auch der Siliciumdioxidanteil relativ gut mit den theoretischen Werten übereinstimmen. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass mit höherem Monomeranteil eine höhere Beschichtungsdicke der Partikel erreicht werden kann, sofern es zu keiner Fällungspolymerisation neben den Partikeln kommt. Um Aussagen zur molekularen Struktur treffen zu können, wurden die Materialien mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 62). In den $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren konnte zwischen den Polystyrolpartikeln und den sulfonierten Polystyrolpartikeln kein Unterschied gefunden werden (Abbildung 62, links). In ^1H -MAS-NMR-Spektren zeigte sich jedoch bei der sulfonierten Probe zusätzlich zu dem breiten Signal bei 6.6 ppm auch ein weiteres Signal bei etwa 8.6 ppm (Abbildung A 19, Anhang). Dieses zusätzliche Signal im Tieffeld deutet auf ein stark entschirmtes Wasserstoffatom hin, wie es durch die Bindung an Heteroatome auftreten kann.

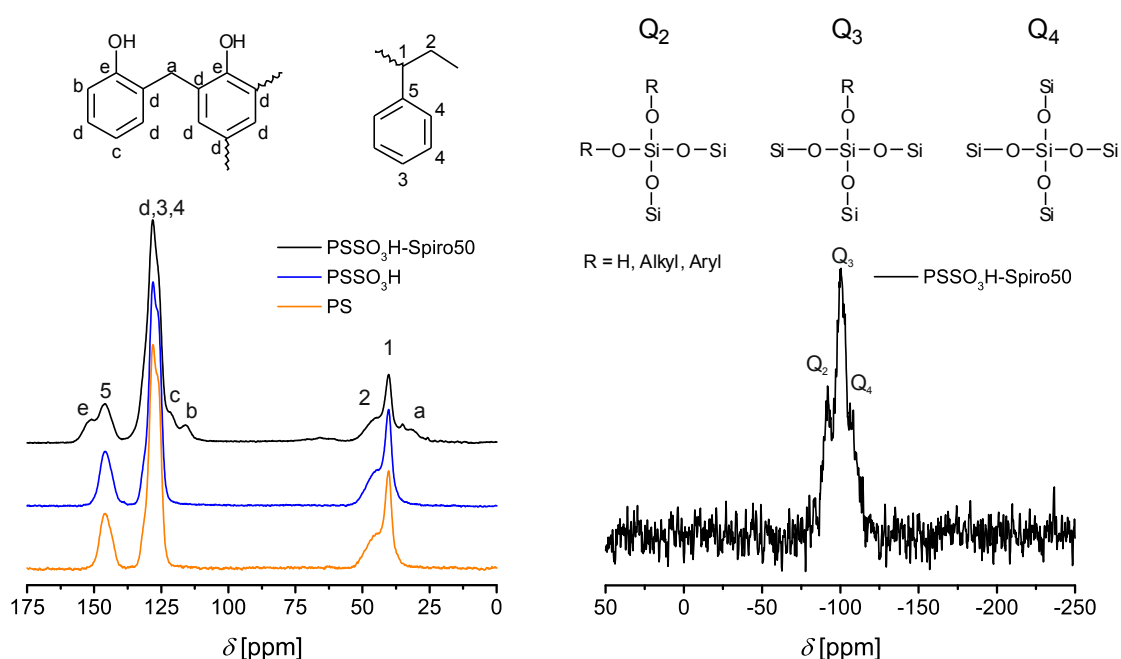


Abbildung 62. $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum (links) und $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum (rechts) des Hybridmaterials, erhalten durch die Zwillingspolymerisation von 50 m% Monomer **1** auf sulfonierten Polystyrolpartikeln, verglichen mit $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren der unfunktionalisierten und sulfonierten Polystyrolpartikel und Zuordnung der Signale zu den enthaltenen Strukturelementen.^[125,149–152]

Im $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum des Hybridmaterials **PSSO₃H_Spiro50** sind im Vergleich zu den Polystyrolpartikeln zusätzliche Signale zu erkennen, die im Bereich der Signale für Phenolharz gefunden werden (Signale a–e in Abbildung 62, links). Am stärksten tieffeldverschoben ist das Signal (e) des Phenoxy-Kohlenstoffes zu finden, welches zum Teil mit Signal (5) des Polystyrols überlagert. Das Signal der Kohlenstoffatome (d) des Phenolharzes überlagert sich mit denen der Kohlenstoffatome 3 und 4 des Polystyrols. Die freien Kohlenstoffe in *para*- bzw. *ortho*-Position zur OH-Gruppe liegen bei 122–119 ppm bzw. bei

119–113 ppm. Die aliphatischen Kohlenstoffatome des Polystyrols sind zwischen 52 ppm und 35 ppm zu finden, wobei sie teilweise von den Methylenbrücken des Phenolharzes (35–25 ppm) überlagert werden.^[125,152] Für die Probe **PSSO₃H_Spiro50** konnte außerdem ein ²⁹Si-{¹H}-CP-MAS-NMR-Spektrum aufgenommen werden. Dieses zeigt verschiedene Q-Signale, die für ein Siliciumdioxid-Netzwerk typisch sind.^[149–151] Die Q₄-Signale sind auf ein vollständig kondensiertes Siliciumdioxid zurückzuführen. Bei Q₃-Signalen ist noch eine und bei Q₂-Signalen sind noch zwei Si–O–R-Gruppe (R = H, Alkyl, Aryl) enthalten. Diese können auf –OH Gruppen an der Oberfläche oder noch ungebrochene Si–O–C-Bindungen hindeuten. Eine Quantifizierung ist aufgrund der verwendeten Messtechnik der Kreuzpolarisation nicht möglich. Es kann durch Auswertung der NMR-Spektren davon ausgegangen werden, dass ein Phenolharz/Siliciumdioxid-Hybridmaterial entstanden ist.

Abbildung 63 zeigt die REM-Aufnahmen der eingesetzten Polystyrolpartikel und der Hybridmaterialien, die mit 40 m% bzw. 50 m% Monomer **1** beschichtet wurden. Es ist zu sehen, dass sowohl das Ausgangsmaterial als auch die beschichteten Partikel eine sehr einheitliche Größenverteilung aufweisen. Weiterhin ist nur ein sehr geringer Zuwachs des Durchmessers durch die Hybridmaterialschicht zu erkennen. Separates Hybridmaterial wurde nur sehr vereinzelt beobachtet. Dies zeigt, dass die Zwillingspolymerisation nahezu vollständig auf der Partikeloberfläche stattgefunden hat.

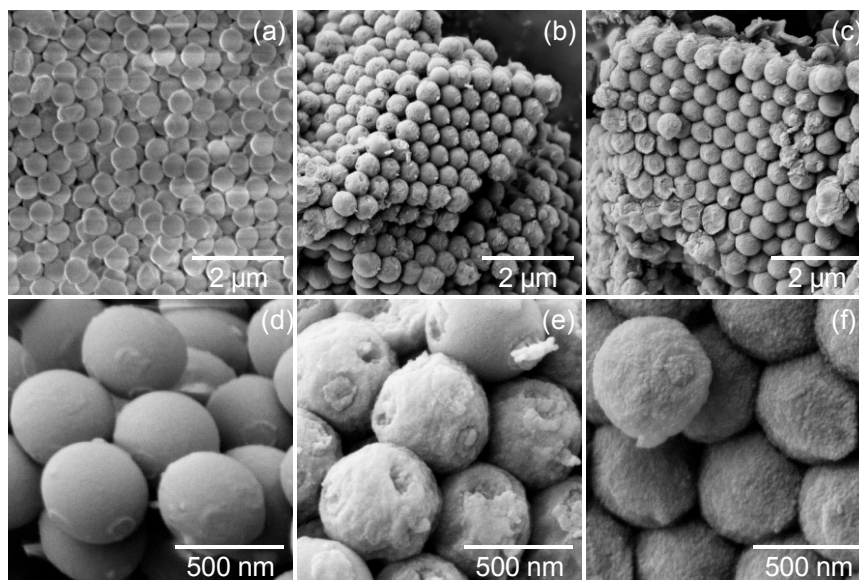


Abbildung 63. REM-Aufnahmen der eingesetzten, sulfonierten Polystyrolpartikel (a, d), sowie der Hybridmaterialien, die durch oberflächeninduzierte Zwillingspolymerisation von 40 m% (b, e) und 50 m% (c, f) Monomer **1** auf den Polystyrolpartikeln hergestellt wurden. Die Proben wurden vor der Messung mit etwa 3 nm Platin besputtert.

Die Temperaturstabilität der Hybridmaterialien wurde unter inerter Atmosphäre und unter Luft untersucht. Dabei ist zu erkennen, dass die Hybridmaterialien im Gegensatz zu den sulfonierten Polystyrolpartikeln keinen vollständigen Masseverlust zeigen (siehe Abbildung 64

rechts). Der Rückstand der Verbrennung in Luft korreliert mit dem theoretischen Siliciumdioxid-gehalt (vgl. Tabelle 17). Die gefundenen Werte liegen leicht unter den theoretischen und lassen damit auf einen Umsatz von etwas unter 100 % schließen.

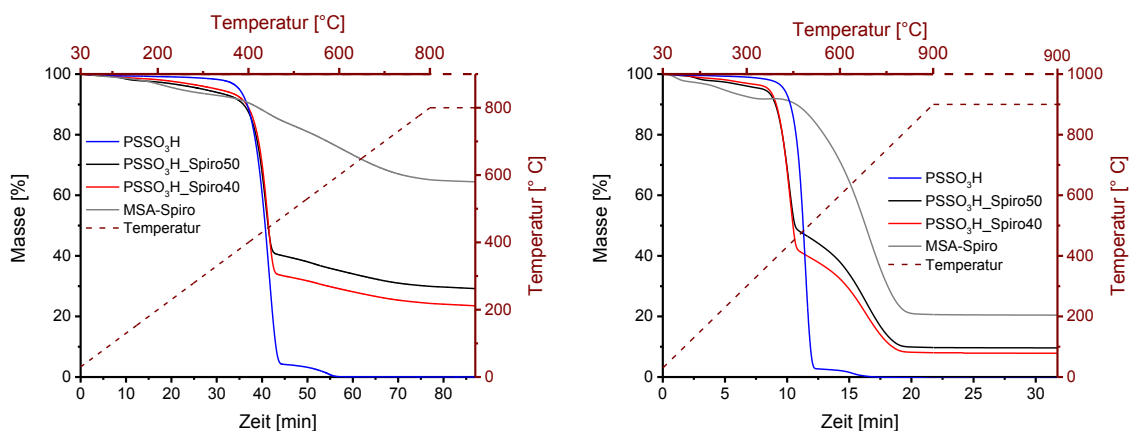


Abbildung 64. Thermogravimetrische Analyse der Hybridmaterialien, erhalten durch oberflächeninduzierte Zwillingpolymerisation von 40 m% bzw. 50 m% Monomer **1** auf sulfonierten Polystyrolpartikeln unter Helium- (links; Heizrate 10 K min⁻¹, 10 min Haltezeit, Heliumstrom 20 mL min⁻¹) bzw. Luftatmosphäre (rechts; Heizrate 40 K min⁻¹, 10 min Haltezeit, Luftstrom 20 mL min⁻¹).

Beim Pyrolysieren unter inerter Atmosphäre bleiben für die Probe **PSSO₃H_Spiro50** 29.2 m% und für **PSSO₃H_Spiro40** 23.5 m% Rückstand, während das Polystyrol einen vollständigen Masseverlust zeigt. Für Phenolharz/Siliciumdioxid-Hybridmaterialien aus der Fällungspolymerisation von **1** wird ein Rückstand von 64.4 m% beobachtet. Wenn von einem vollständigen Masseverlust des Polystyrols ausgegangen wird, sollte der Rückstand 32.2 m% bei einer Beschichtung mit 50 m% bzw. 25.8 m% bei einer Beschichtung mit 40 m% Monomer **1** betragen. Die gefundenen Werte liegen leicht darunter. Dies lässt zum einen auf einen unvollständigen Monomerumsatz schließen. Zum anderen ist der Rückstand beim Carbonisieren abhängig von der Korngröße/Materialoberfläche. Die Oberfläche ist bei den beschichteten Polystyrolpartikeln höher als die der Hybridmaterialien aus der Fällungspolymerisation, wodurch auch die Phenolharzkomponente eine niedrigere Kohlenstoffausbeute zeigen kann. Bei beiden TG-Untersuchungen ist zwischen etwa 350 °C und 450 °C ein Masseverlust zu erkennen, der mit dem Polystyrolgehalt korreliert. Demnach depolymerisiert das Polystyrol auch dann vollständig, wenn es von einer Hybridmaterialhülle umgeben ist. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass durch das Carbonisieren Hohlkugeln erhalten werden.

3.7.3 Umwandlung der Hybridmaterialien in poröse Kohlenstoffhohlkugeln

Die erhaltenen Hybridmaterialien wurden durch Pyrolyse in inerter Atmosphäre in C/SiO₂-Kompositmaterialien überführt, aus denen anschließend das Siliciumdioxid mit wässriger Flusssäure entfernt wurde. Abbildung 65 zeigt die REM-Aufnahmen der erhaltenen

Kohlenstoffmaterialien verglichen mit den eingesetzten Polystyrolpartikeln. Es ist zu sehen, dass beim Carbonisieren ein Schrumpfung eingetreten ist.

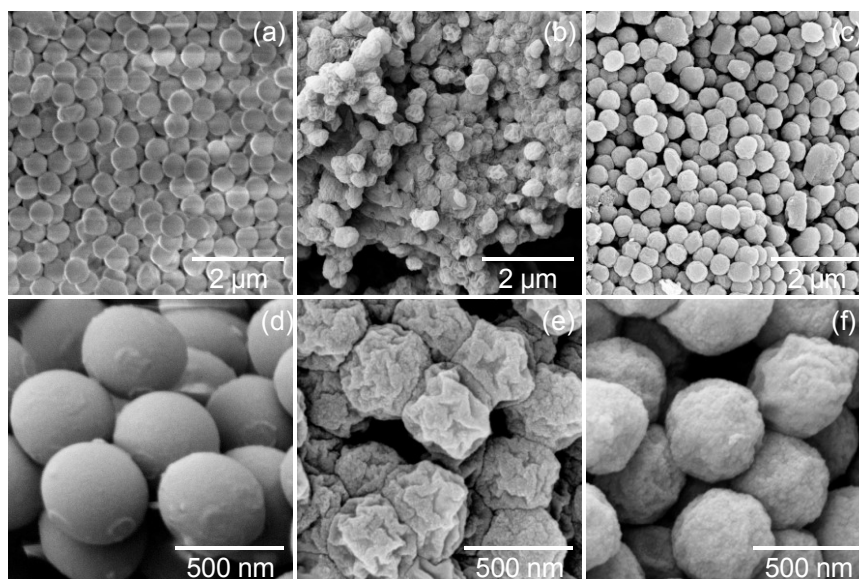


Abbildung 65. REM-Aufnahmen der porösen Kohlenstoffmaterialien, erhalten aus den Hybridmaterialien der oberflächeninduzierten Zwillingspolymerisation von 40 m% (b, e) bzw. 50 m% (c, f) Monomer **1** auf **PSSO₃H** durch Carbonisieren und Ätzen des Siliciumdioxids mit Flusssäure, verglichen mit den eingesetzten **PSSO₃H**-Partikeln (a, d). Die **PSSO₃H**-Partikel (a, d) wurden vor der Messung mit etwa 3 nm Platin besputtert.

Dieser tritt bei der Probe **PSSO₃H_Spiro40** deutlicher in Erscheinung als bei der dicker beschichteten Probe **PSSO₃H_Spiro50**. Während letztere aus kugelförmigen Partikeln besteht und noch etwa den Durchmesser des eingesetzten Substrates aufweist, hat sich die Probe **PSSO₃H_Spiro40** beim Carbonisieren deutlich faltenförmig zusammengezogen. Ein ähnliches Verhalten kann auch bei der Oxidation der Hybridmaterialien beobachtet werden. Allerdings ist dabei der Schrumpfung noch deutlich stärker zu erkennen (vgl. Abbildung A 20, Anhang). Die erhaltenen Kohlenstoffmaterialien wurden mittels Stickstoffsorption untersucht. Die erhaltenen Sorptionsisothermen und die daraus berechneten Porenradienverteilungen sind in Abbildung 66 dargestellt. Für beide porösen Kohlenstoffmaterialien werden sehr ähnliche Kurvenverläufe erhalten. In den Sorptionsisothermen ist zu Beginn ein steiler Anstieg zu erkennen. Dieser deutet auf das Vorhandensein von Mikroporen hin. Mit steigenden Relativdrücken steigen auch die Sorptionsisothermen an. Weiterhin ist eine deutliche H₂-Hysterese zu erkennen, die auf Flaschenhalsporen hindeuten könnte.^[147] Es ist ein sehr hohes adsorbiertes Volumen zu erkennen. Zusammen mit dem mikroporösen Anteil, deutet dies auf eine hohe spezifische Oberfläche und ein hohes Porenvolumen hin. Die Porenradienverteilung beider poröser Kohlenstoffe zeigt einen Anteil an Mikro- und Mesoporen im Bereich von 3–12 nm. Das gefundene Porenvolumen beträgt in beiden Fällen 1.16 cm³ g⁻¹. Für die Kohlenstoffe erhalten aus dem Hybridmaterial **PSSO₃H_Spiro40** werden etwas höhere Werte für die spezifische Oberfläche und den Mikroporenanteil gefunden (vgl. Tabelle 18).

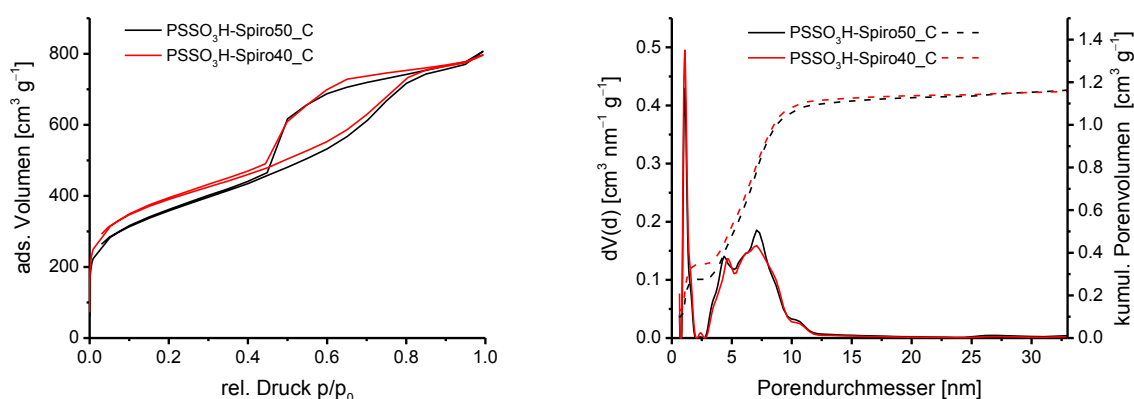


Abbildung 66. Stickstoffsorptionsisothermen und Porenradienverteilungen der porösen Kohlenstoffhohlkugeln, erhalten durch Zwillingspolymerisation von Monomer **1** auf funktionalisierten Polystyrolpartikeln, anschließend Carbonisieren und Herauslösen des Siliciumdioxids.

Das Gesamtporenvolumen beider Proben ist allerdings identisch und liegt in einem ähnlichen Bereich wie das der Hohlkugeln hergestellt durch Zwillingspolymerisation auf einem Aerosil OX 50 Templat.^[118]

Tabelle 18. Porositätseigenschaften der porösen Kohlenstoffhohlkugeln, ermittelt durch Stickstoffsorption und Auswertung nach BET und QSDFT.

Probe	spez. Oberfläche [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]		Porenvolumen [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	Anteil Mikroporenvolumen [%]
	BET	QSDFT		
PSSO₃H_Spiro40_C	1389	1406	1.16	29.7
PSSO₃H_Spiro50_C	1262	1264	1.16	23.6

Die Kohlenstoffhohlkugeln wurden mit Schwefel verschmolzen und als Kathodenmaterial in Li-S-Akkumulatoren getestet.

3.7.4 Untersuchung der Kohlenstoffhohlkugeln als Komponente des Kathodenmaterials in Li-S-Akkumulatoren

Das Verschmelzen der Kohlenstoffhohlkugeln mit Schwefel und deren Einsatz als Kathodenmaterial in Li-S-Akkumulatoren erfolgte durch Dr. Soumyadip Choudhury am Leibniz Institut für neue Materialien in Saarbrücken. Dafür wurden die beiden Kohlenstoffe **PSSO₃H_Spiro40_C** und **PSSO₃H_Spiro50_C** mit Schwefel im Verhältnis 1:2 verschmolzen. Auf ein Nachtempern der C/S-Komposite wurde aufgrund der niedrigen erreichten Kapazitäten der getemperten Proben in Kapitel 3.3.4 verzichtet.

Es zeigte sich in REM- und EDX-Untersuchungen, dass nach Verschmelzen der Kohlenstoffhohlkugeln mit Schwefel homogene C/S-Kompositmaterialien erhalten werden (siehe Abbildung A 21, Anhang). Im Gegensatz zu den unter Kapitel 3.3.4 beschriebenen Materialien, werden hier nach Verschmelzen mit dem Kohlenstoff keine Reflexe des Schwefels mehr in den Röntgenpulverdiffraktogrammen gefunden (Abbildung 67, links). Dies wird auch in der

Literatur beschrieben^[109,114] und deutet darauf hin, dass der Schwefel feinstverteilt im Kompositmaterial enthalten ist und somit der Schwefel das Kohlenstoffmaterial gut imprägniert hat. Der Schwefelgehalt wurde über den Masseverlust in der TGA bestimmt und beträgt 69.3 m% für die Probe **PSSO₃H_Spiro40_CS** und 68.3 m% für die Probe **PSSO₃H_Spiro50_CS**.

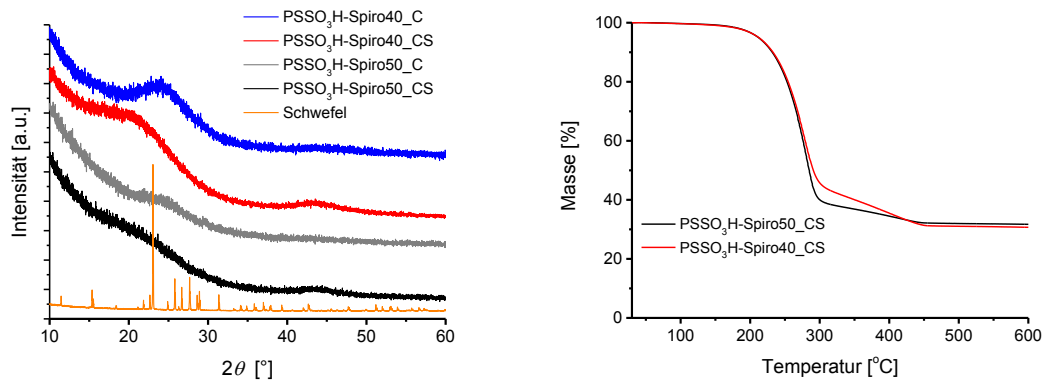


Abbildung 67. Röntgenpulverdiffraktogramme (links) der Kohlenstoff/Schwefel-Komposite **PSSO₃H_Spiro40_CS** (rot) und **PSSO₃H_Spiro50_CS** (schwarz), verglichen mit den eingesetzten porösen Kohlenstoffhohlkugeln (blau, grau) und Schwefel (orange). Thermogravimetrische Analyse zur Bestimmung des Schwefelgehaltes (rechts; Heizrate 10 K min⁻¹, Argonstrom 50 mL min⁻¹) der Proben **PSSO₃H_Spiro40_CS** (rot) und **PSSO₃H_Spiro50_CS** (schwarz).

Die beiden C/S-Kompositmaterialien wurden als Kathodenmaterialien für Li-S-Akkumulatoren untersucht. Es zeigt sich dabei, dass sich die beiden Materialien **PSSO₃H_Spiro40_CS** und **PSSO₃H_Spiro50_CS** leicht unterscheiden. Für **PSSO₃H_Spiro40_CS** wird in den Untersuchungen eine anfängliche Entladekapazität von 1300 mAh g⁻¹ gefunden, die sich nach 30 Zyklen auf etwa 778 mAh g⁻¹ verringert und bis zum Ende der Untersuchung knapp über 700 mAh g⁻¹ bleibt. Für **PSSO₃H_Spiro50_CS** wird eine anfängliche Kapazität von nur 1125 mAh g⁻¹ gefunden, die sich nach 100 Zyklen auf 637 mAh g⁻¹ verringert (siehe Abbildung 68, links). Die Kathode aus der Probe **PSSO₃H_Spiro40_CS** zeigt gegen Ende der Zyklientests mit steigender Zyklenzahl kaum noch einen Kapazitätsverlust. Dies deutet im Gegensatz zu der Probe **PSSO₃H_Spiro50_CS** auf eine höhere Stabilität hin. Es zeigt sich demnach, dass die Kohlenstoffhohlkugeln, die eine höhere spezifische Oberfläche und einen höheren Mikroporenanteil aufweisen, besser für den Einsatz als Komponente des Elektrodenmaterials in Li-S-Akkumulatoren geeignet sind. Weiterhin wurde untersucht, welchen Einfluss die deutliche Erhöhung der Lade- und Entladegeschwindigkeit auf die Stabilität der Zellen hat (siehe Abbildung 68, rechts). Durch schrittweise Erhöhung der C-Raten auf eine Ladegeschwindigkeit von 2C und eine Entladegeschwindigkeit von 1C wird die spezifische Kapazität der Probe **PSSO₃H_Spiro40_CS** auf 470 mAh g⁻¹ verringert, bleibt aber für die zehn untersuchten Zyklen mit diesen C-Raten stabil. Durch Reduktion der C-Raten auf die anfänglichen Werte steigt die spezifische Kapazität wieder auf 770 mAh g⁻¹ an und zeigt einen ähnlichen Verlauf wie bei den Untersuchungen mit konstanter C-Rate. Die Kathode aus dem C/S-Komposit

PSSO₃H_Spiro50_CS zeigt auch hier einen ähnlichen Verlauf, jedoch mit niedrigeren spezifischen Kapazitäten.

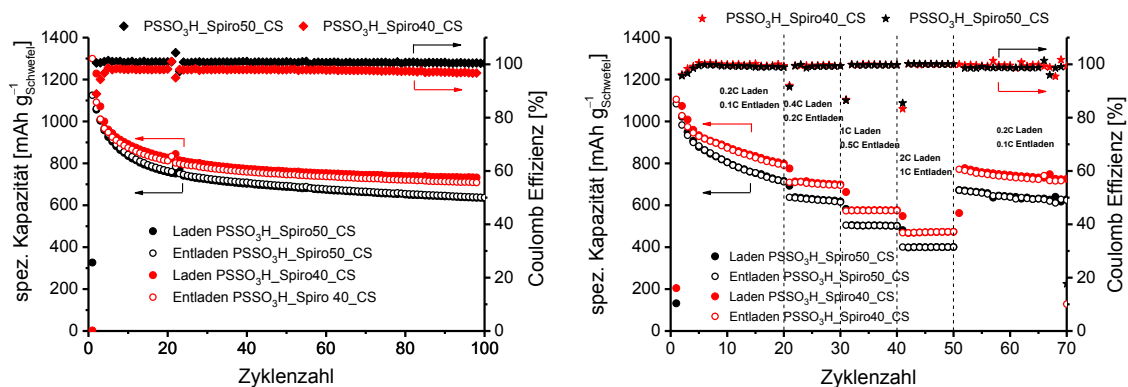


Abbildung 68. Spezifische Kapazität der Kohlenstoff/Schwefel-Komposite als Kathodenmaterial in Li-S-Akkumulatoren als Funktion der Zyklenzahl bei konstanten C-Raten (0.2C Laderate und 0.1C Entladerate; links) und mit variablen C-Raten (rechts).

Die erreichten spezifischen Kapazitäten sind vergleichbar mit den beschriebenen Werten für Kohlenstoffhohlkugeln, die aus Hybridmaterialien der Zwillingspolymerisation auf dem SiO₂-Substrat Aerosil® 300 erhalten wurden, wobei bei diesen höhere Schwefelbeladungen untersucht wurden. Die C/S-Kompositmaterialien aus den Kohlenstoffhohlkugeln **PSSO₃H_Spiro40_C** zeigen jedoch ein besseres Verhalten als Kathoden aus Kohlenstoffhohlkugeln, die mit Aerosil® OX 50 als Templat oder aus templatfrei erzeugtem Kohlenstoff aus Hybridmaterialien aus der Zwillingspolymerisation erhalten wurden.^[118,119] Andere in der Literatur beschriebene Kathodenmaterialien aus Kohlenstoffhohlkugeln weisen zum Teil eine höhere spezifische Kapazität,^[175,176] zum Teil jedoch auch niedrigere Werte auf.^[176,177] Dabei ist zu beachten, dass aufgrund unterschiedlicher Schwefelbeladungen und Lade- und Entladegeschwindigkeiten ein genauer Vergleich schwierig ist.

Das hier gezeigte Konzept der Zwillingspolymerisation auf Polystyrolpartikeln bietet die Chance Kohlenstoffhohlkugeln mit einer einheitlichen Partikelgröße zu erzeugen. Da das Substrat beim Pyrolysieren des Hybridmaterials entfernt wird, bietet sich hier auch die Chance Hohlkugeln aus nanostrukturierten anorganischem Oxid/Kohlenstoff-Kompositmaterialien zu erzeugen.

3.8 Zwillingspolymerisation auf Metallen

Neben der Synthese verschiedener Kohlenstoffmaterialien wurde auch das Potential der Zwillingspolymerisation zur Beschichtung von Metallen untersucht. Um eine Analyse mittels Rasterelektronenmikroskopie zu ermöglichen, wurden Pulver der Metalle Kupfer, Eisen und Nickel eingesetzt. Die Beschichtung erfolgte in einer Suspension der Metallpartikel in dem hochsiedenden, inerten Lösungsmittel Diisopropylnaphthalin. Es kam DABCO als basischer Katalysator zum Einsatz. In einigen Fällen konnte die Metalloberfläche auch gezielt modifiziert

werden, um die basenkatalysierte Zwillingspolymerisation zu initiieren. Da Eisen und Nickel ferromagnetisch sind, wurden hier anstelle eines Magnetrührwerkes eine Heizplatte und ein KPG-Rührer verwendet.

3.8.1 Voruntersuchungen

Der Einfluss von verschiedenen Metallen auf die Polymerisation von Monomer **1** wurde mittels DSC untersucht. Die Metalle wurden weiterhin mit Pyrrolidin und 1-Methylpiperazin erhitzt, um zu untersuchen, ob eine Funktionalisierung der Metalle mit der Base in ausreichendem Maße möglich ist um die Zwillingspolymerisation zu katalysieren. 1-Methylpiperazin wurde dabei ausgewählt, da es eine R_2NH -Gruppe aufweist, die mit der Metalloberfläche nach Schema 26 reagieren kann und über eine R_3N -Gruppe verfügt, welche die Zwillingspolymerisation von **1** katalysieren kann. Es zeigte sich, dass die Zugabe der Metalle allein keinen signifikanten Einfluss auf den Verlauf des exothermen Peaks im Thermogramm der DSC hat. Die Funktionalisierung der Metalle führt nur für Kupfer zu einem deutlichen Absenken und für Eisen zu einem minimalen Absenken der Temperatur des exothermen Peaks (siehe Abbildung 69 links für Kupfer, Abbildung A 22 im Anhang für Eisen und Nickel). Die Thermogramme der Polymerisation von **1** in Gegenwart der Metalle Eisen und Nickel unterscheidet sich kaum von denen der Polymerisation von **1** in Gegenwart der mit 1-Methylpiperazin behandelten Metalle. Aus diesem Grund wird die Funktionalisierung der Kupferpartikel und die Zwillingspolymerisation an deren Oberfläche ausführlicher untersucht.

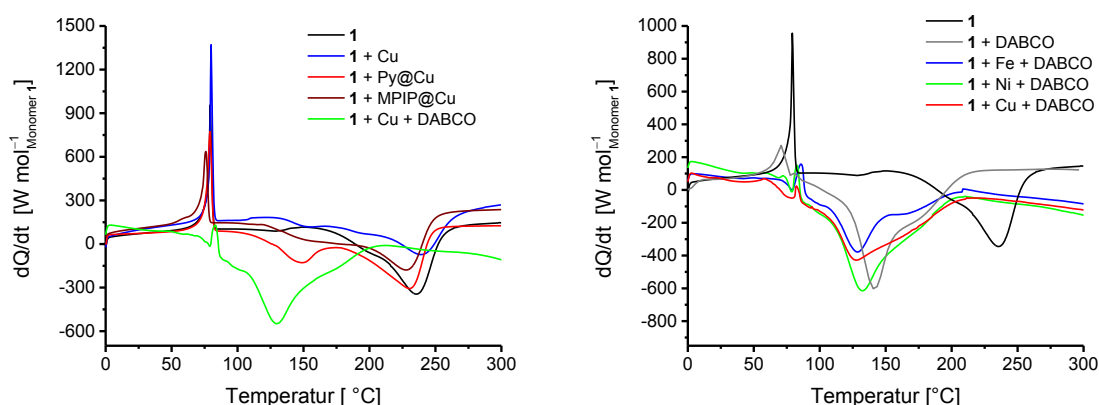
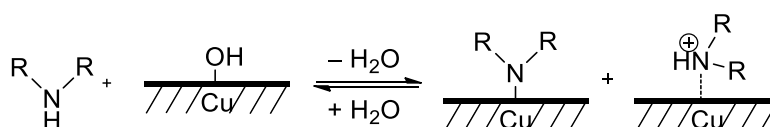


Abbildung 69. DSC-Untersuchungen zum katalytischen Einfluss verschiedener Metalle und funktionalisierter Metalle auf die Polymerisation von **1** (Heizrate 10 K min^{-1} , Stickstoffstrom 50 mL min^{-1}).

Es wurde weiterhin untersucht, ob die Zwillingspolymerisation von **1** mit DABCO als Katalysator in Gegenwart der Metalle möglich ist. Dabei konnte in allen Fällen eine Herabsetzung der Onset- und Peaktemperatur des exothermen Peaks gefunden werden. Die Kurvenverläufe der DSC sind ähnlich der Polymerisation von Monomer **1** in Gegenwart von DABCO allein (siehe Abbildung 69 rechts), woraus geschlussfolgert wird, dass die Metalle die basenkatalysierte Zwillingspolymerisation von **1** nicht stören.

Wie aus den Voruntersuchungen hervorgeht, lassen sich die Kupferpartikel mit verschiedenen Stickstoffbasen so modifizieren, dass sie die Zwillingspolymerisation von Monomer **1** katalysieren. Von Gallardo *et al.* wird eine Reaktion von Metallen mit verschiedenen Aminen schon bei Raumtemperatur beschrieben.^[178] Die mit Pyrrolidin und 1-Methylpiperazin modifizierten Kupferpartikel wurden mittels XPS untersucht, um genauere Aussagen treffen zu können, ob eine Reaktion der Amine mit der Oberfläche nach Schema 26 stattgefunden hat.



Schema 26. Schematische Darstellung der Reaktionsmöglichkeiten einer Kupferoberfläche mit einem sekundären Amin.

In den Übersichtsspektren des unmodifizierten Kupfers können neben Kupfer die Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und auch Spuren von Fluor nachgewiesen werden (Abbildung 70, links). Der Sauerstoff ist auf das Vorhandensein einer Oxidschicht zurückzuführen, was auch durch die Cu 2p Signale bestätigt wird. Kohlenstoff hingegen wird häufig als Kontamination auf Oberflächen gefunden.

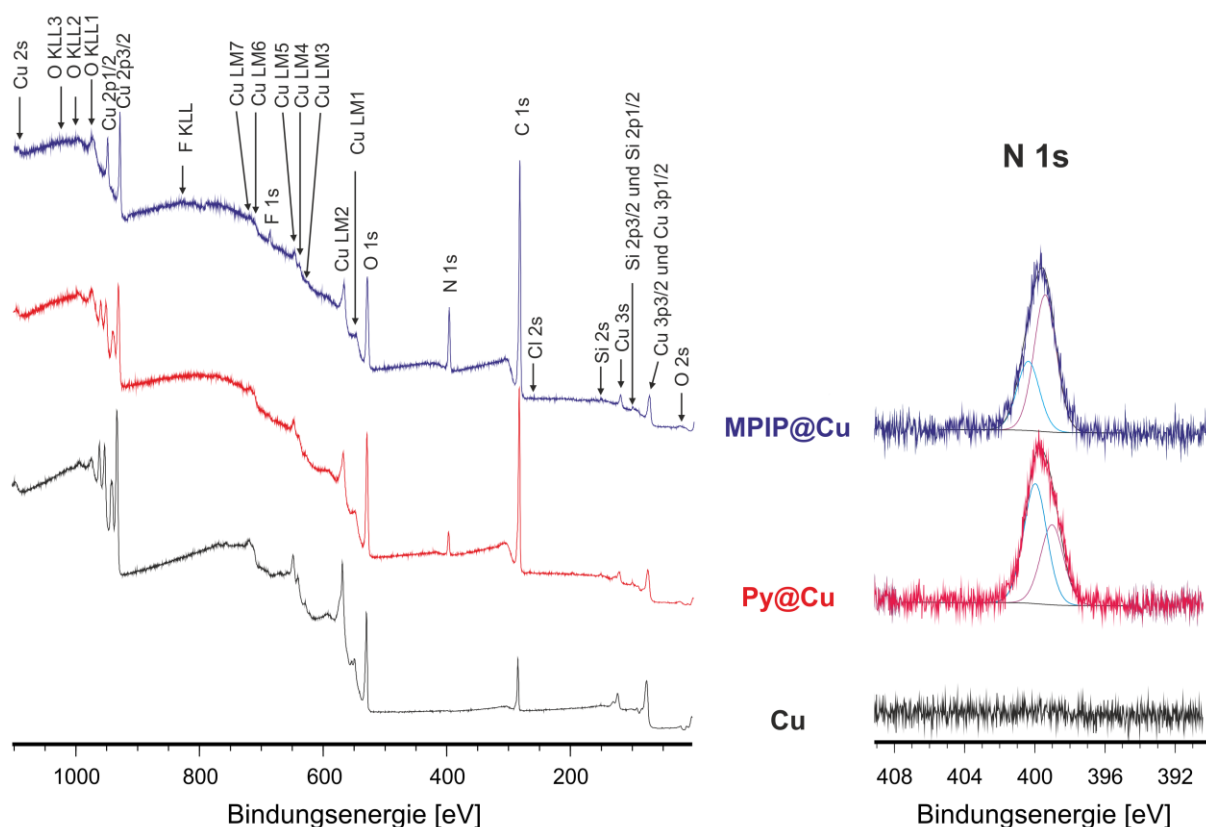


Abbildung 70. XPS-Übersichtsspektren (links) und N 1s Signale (rechts) des eingesetzten Kupfers, sowie des mit Pyrrolidin (Py) und 1-Methylpiperazin (MPIP) modifizierten Kupfers.

Nach der Behandlung mit den Stickstoffbasen wird zusätzlich ein deutlicher Stickstoffpeak gefunden. Weiterhin steigt die Intensität des C 1s Peaks deutlich an. Darüber hinaus wurden

Spuren von Chlor und Silicium gefunden, deren Ursprung ungeklärt ist. Genauere Aussagen über die Bindungsverhältnisse des Stickstoffs können aus den N 1s Signalen erhalten werden. Diese lassen sich in zwei Komponentenpeaks K und L zerlegen, die nicht auf sekundäre und tertiäre Amine zurückzuführen sind, da diese sich in ihren Bindungsenergien nicht signifikant unterscheiden. Die N1s Komponentenpeaks der mit Pyrrolidin (Py) und 1-Methylpiperazin (MPIP) funktionalisierten Kupferoberflächen unterscheiden sich. Während für MPIP@Cu der Komponentenpeak bei einer Bindungsenergie von 400.37 eV einem Stickstoff in Wechselwirkung mit der Kupferoberfläche zugeordnet wird, so wird dieser bei **Py@Cu** dem Komponentenpeak bei einer Bindungsenergie von 398.976 eV zugeordnet. Ein Grund dafür kann in Unterschieden der Kupferoberflächen und deren Wechselwirkung mit dem Stickstoff des jeweiligen Amins gesehen werden. Aus den Cu 2p Signalen geht hervor, dass nach der Behandlung mit 1-Methylpiperazin die Oxidschicht des Kupfers kaum noch ausgeprägt ist. Allerdings liegt die gefundene Bindungsenergie des metallischen Kupfers mit 932.22 eV etwas unter den Erwartungswerten,^[179] was durch eine Wechselwirkung der Aminogruppen mit den Kupferatomen der Oberfläche hervorgerufen werden kann.

3.8.2 Zwillingspolymerisation auf Kupferpulver

Aus den Voruntersuchungen wird abgeleitet, dass die Zwillingspolymerisation auf Kupferpartikeln entweder durch zugesetzte Basen oder durch funktionalisierte Kupferoberflächen katalysiert werden kann. Es wurden daher verschiedene Beschichtungsversuche durchgeführt, die in Tabelle 19 zusammengefasst sind. Die Zusammensetzung der Hybridmaterialien wurde mittels quantitativer Elementaranalyse und thermogravimetrischer Analyse untersucht. Dabei konnten für die Proben mit geringem Monomeranteil keine zuverlässigen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte in der Elementaranalyse erhalten werden. Allgemein liegen die Kohlenstoffgehalte der Hybridmaterialien erhalten durch DABCO-katalysierte Zwillingspolymerisation auf Kupfer etwas höher, was für einen höheren Monomerumsatz spricht. Durch thermogravimetrische Untersuchungen unter Luft sollte die Zusammensetzung des Hybridmaterials bestätigt werden. Für die Oxidation der Kupferpartikel zu Kupfer(II)-oxid wurde in der TGA ein Rückstand von 123.9 m% ermittelt. Dieser liegt nahe bei dem erwarteten Wert von 125.2 m% (für $2 \text{ Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ CuO}$). Die mit Pyrrolidin bzw. 1-Methylpiperazin modifizierten Kupferpartikel zeigen Rückstände von 117.6 m% bzw. 120.3 m%, woraus auf eine Funktionalisierung mit etwa 5 m% Pyrrolidin und ca. 3 m% 1-Methylpiperazin geschlossen wird. Da nicht klar ist, wieviel des jeweiligen Katalysators im Hybridmaterial verbleibt, wurden die theoretischen Rückstände der TGA für die Hybridmaterialien mit dem ermittelten Rückstand für die Oxidation von Kupfer zu Kupfer(II)-oxid errechnet. Für die Oxidation des Hybridmaterials wird dessen theoretischer Siliciumdioxidanteil von 22.1 m% verwendet.

Tabelle 19. Gewählte Katalysatoren und Zusammensetzung der Hybridmaterialien, erhalten durch Zwillingspolymerisation von Monomer **1** auf Kupferpartikeln, ermittelt durch Elementaranalyse und thermogravimetrische Analyse (* = Wert lag unterhalb der Nachweisgrenze, ** nur ein Wert der Doppelbestimmung brauchbar).

Probe	Katalysator	Anteil Monomer 1 [%]	C [%]		Rückstand TGA [%]	
			ber.	gef.	ber.	gef.
DABCO-Cu_Spiro33	DABCO	33	20.4	17.1	91.2	92.2
DABCO-Cu_Spiro20	DABCO	20	12.4	10.7	104.6	105.0
DABCO-Cu_Spiro5	DABCO	5	3.1	2.7**	120.0	119.6
Py@Cu_Spiro33	Py@Cu	33	20.4	11.8	91.2	105.6
Py@Cu_Spiro20	Py@Cu	20	12.4	9.5	104.6	106.5
Py@Cu_Spiro10	Py@Cu	10	6.2	4.9	114.9	114.9
MPIP@Cu_Spiro10	MPIP@Cu	10	6.2	*	114.9	119.7
MPIP@Cu_Spiro5	MPIP@Cu	5	3.1	*	120.0	119.6

Die Werte des theoretischen Rückstandes stimmen gut mit den gefundenen überein, woraus geschlussfolgert wird, dass es zu einem nahezu vollständigen Umsatz von Monomer **1** kam und ein Phenolharz/Siliciumdioxid-Hybridmaterial in variablem Anteil in den Materialien erhalten ist. Eine deutliche Abweichung wird für die Hybridmaterialien **Py@Cu_Spiro33** und **MPIP@Cu_Spiro10** gefunden. Möglicherweise ist der Katalysator auf der Kupferoberfläche bei diesen Proben nicht mehr zugänglich. Dies ist bei mit Pyrrolidin funktionalisiertem Kupfer erst bei höherem Hybridmaterialanteil erreicht, da auf der Kupferoberfläche mehr Katalysator adsorbiert ist.

Die IR-Spektren der beschichteten Kupferpartikel (Abbildung 71) ähneln je nach Kupferanteil denen des Hybridmaterials, das durch Fällungspolymerisation von Monomer **1** erhalten wurde, oder stärker denen der eingesetzten Kupferpartikel.

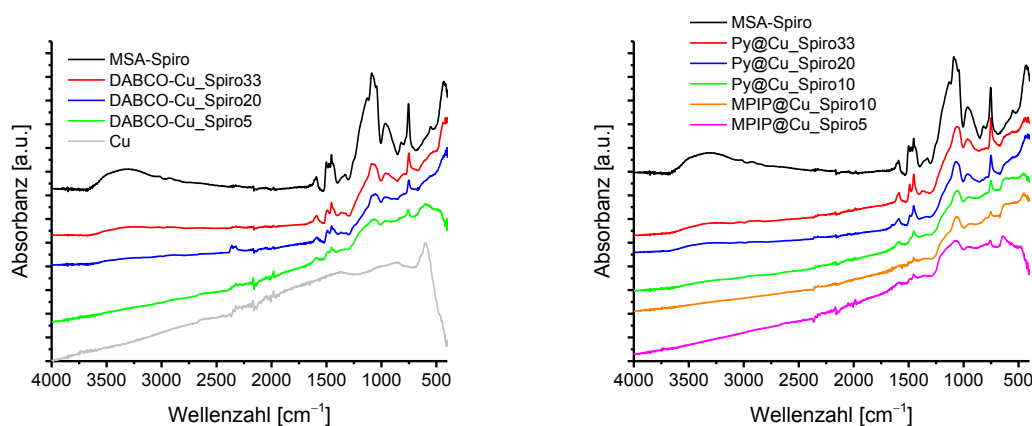


Abbildung 71. ATR-FTIR-Spektren der unterschiedlich beschichteten Kupferpartikel, erhalten durch Zwillingspolymerisation von Monomer **1** auf Kupfer, verglichen mit dem Spektrum des Hybridmaterials, erhalten durch MSA-katalysierte Polymerisation von **1** und von den eingesetzten Kupferpartikeln.

In allen Fällen ist bei etwa 1070 cm^{-1} deutlich die asymmetrische Streckschwingung der Si–O–Si Bindung, die dem Siliciumdioxid des Hybridmaterials zugeordnet wird, zu erkennen. Weiterhin deuten die C–H out-of-plane-Deformationsschwingung bei 750 cm^{-1} , die asymmetrische C–H-Deformationsschwingung bei $1450\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ und die aromatischen C=C-Streckschwingung bei 1590 cm^{-1} auf die organischen Bestandteile der Hybridmaterialschiicht hin.^[180] Das Signal der OH-Gruppe des Phenolharzes ist aufgrund der Messmethode (ATR) nur schwach ausgeprägt^[181] und damit erst ab einer Beschichtung mit 20 m% Monomer **1** bei etwa $3150\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen.

Die Probe **MPIP@Cu_Spiro5** wurde mittels XPS analysiert, um zu untersuchen, ob bereits bei einem Einsatz von nur 5 m% an Monomer **1** eine Beschichtung der Kupferpartikel erfolgt. Das erhaltene XPS-Spektrum zeigt, verglichen mit den funktionalisierten Kupferpartikeln **MPIP@Cu**, weniger Signale im Übersichtsspektrum (Abbildung 72 links).

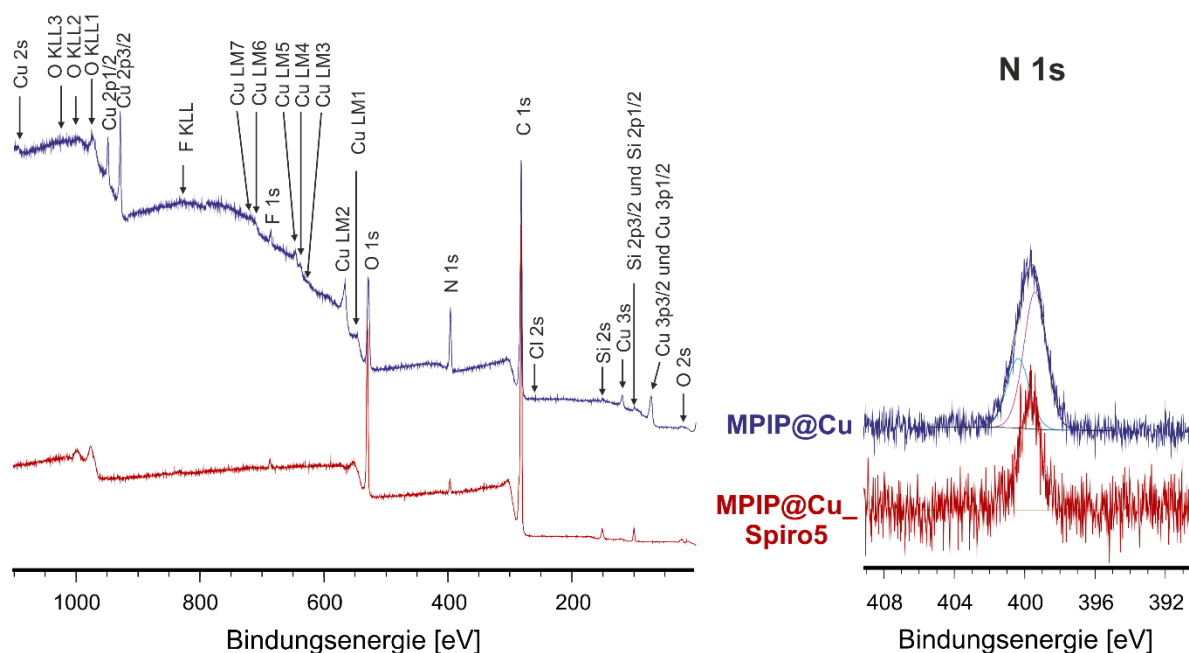


Abbildung 72. XPS-Übersichtsspektren (links) und N 1s Signale (rechts) des mit 1-Methylpiperazin modifizierten Kupfers vor (blau) und nach (rot) der Beschichtung mit 5 m% Monomer **1**.

Neben Kohlenstoff, Sauerstoff und Silicium, die alle Bestandteil der Beschichtung sind, kann ein intensitätsschwacher Stickstoffpeak und, ebenso wie im Substrat, Fluor gefunden werden. Kupfer wird nicht detektiert, was darauf hindeutet, dass eine kompakte Beschichtung von einigen Nanometern Dicke auf den Kupferpartikeln vorhanden ist, da die maximale Informationstiefe des C 1s Peaks mit etwa 8 nm angegeben wird.^[182] Das Spektrum der Probe **MPIP@Cu_Spiro5** ist mit dem Spektrum der beschichteten Graphitpartikel vergleichbar (Abbildung 27, Kapitel 3.3.2, Seite 61), was auf die gleiche Zusammensetzung des Hybridmaterials hindeutet. Der N 1s Peak ist nur noch sehr schwach zu erkennen, sodass keine genauere Auswertung über eine Peakzerlegung möglich ist.

Zur Untersuchung der Morphologie wurden alle Proben auch rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Über die Elementverteilung, die mittels EDX ermittelt wurde, können Aussagen getroffen werden, ob eine Beschichtung erfolgte und ob Hybridmaterial aus der Fällungspolymerisation von **1** vorhanden ist. Abbildung 73 zeigt dies am Beispiel der Probe **DABCO-Cu_Spiro33**. Charakteristisch ist die Verteilung der Elemente Kupfer für das Substrat und Silicium und Sauerstoff für die Beschichtung. Die Elementverteilung des Kohlenstoffs ist wegen der verwendeten Kohletabs verfälscht. Es ist zu erkennen, dass an den Stellen an denen Kupfer nachgewiesen wird, auch immer Silicium und Sauerstoff zu finden sind. Weiterhin gibt es einige Stellen, in denen nur Silicium und Sauerstoff gefunden werden. Letztere stammen von Hybridmaterial der Fällungspolymerisation von **1** und weisen in den REM-Aufnahmen auch eine kleinere Partikelgröße auf. Ersteres hingegen spricht für eine erfolgreiche Beschichtung der Kupferpartikel. Ähnliche Ergebnisse werden für die Probe **MPIP@Cu_Spiro5** erhalten (Abbildung A 23, Anhang), wobei der Anteil an substratfreiem Hybridmaterial, auch verglichen mit dem Material **DABCO-Cu_Spiro5** (Abbildung A 24, Anhang), geringer ist.

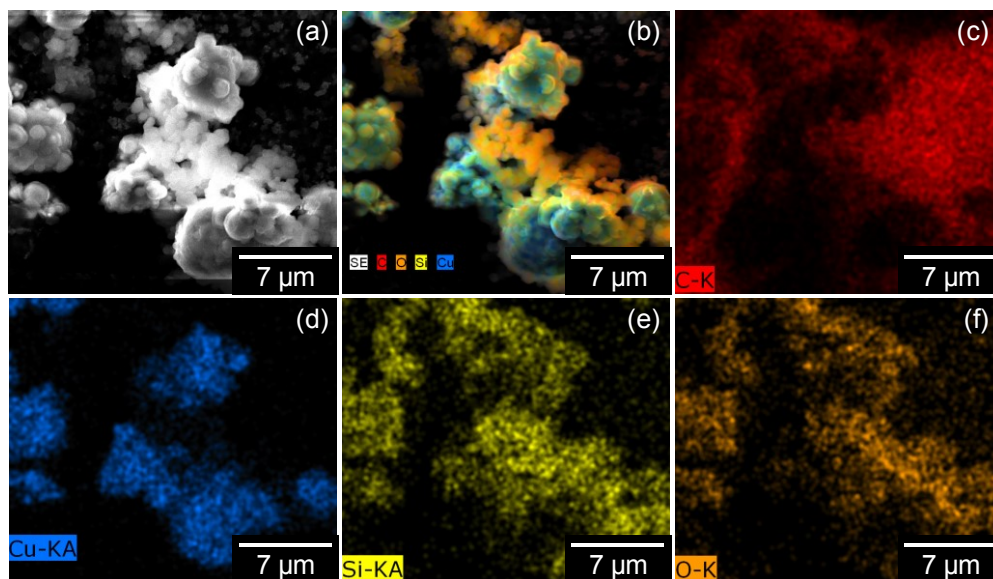


Abbildung 73. REM-Aufnahme (a), Elementverteilung der Elemente Kohlenstoff (c), Kupfer (d), Silicium (e) und Sauerstoff (f) sowie Überblendung der REM-Aufnahme mit den Elementverteilungen (b) der Probe **DABCO-Cu_Spiro33**. Die Proben wurden vor der Messung mit ca. 20 nm Platin besputtert.

Demnach scheint durch die oberflächeninduzierte Zwillingspolymerisation durch funktionalisierte Kupferpartikel die konkurrierende Fällungspolymerisation von Monomer **1** in geringerem Maße aufzutreten. Dies wird auch beim Vergleich der REM-Aufnahmen der Hybridmaterialien mit gleichem Monomeranteil deutlich (siehe Abbildung 74). Bei der Probe **DABCO-Cu_Spiro33** (Abbildung 74 b) ist mehr freies Hybridmaterial zu sehen als bei der Probe **Py@Cu_Spiro33** (Abbildung 74 c). Der geringste Anteil an separat vorliegendem Hybridmaterial wird für die Probe **MPIP@Cu_Spiro5** (Abbildung 74 h) gefunden. In den REM- und EDX-Aufnahmen ist ein leichter Einfluss davon zu sehen, ob die Kupferpartikel für die

oberflächeninduzierte Zwillingspolymerisation mit Pyrrolidin oder 1-Methylpiperazin funktionalisiert wurden. Letztere zeigen einen etwas geringeren Anteil separaten Hybridmaterials.

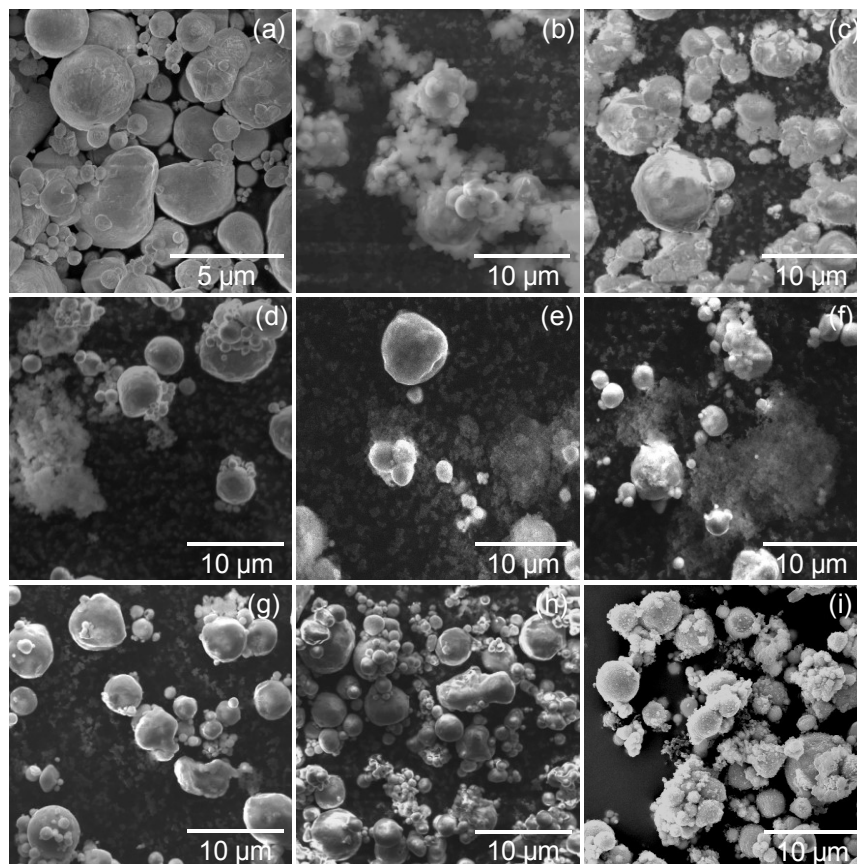


Abbildung 74. REM-Aufnahmen der eingesetzten Kupferpartikel (a) und der unterschiedlich beschichteten Partikel: **DABCO-Cu_Spiro33** (b), **Py@Cu_Spiro33** (c), **DABCO-Cu_Spiro20** (d), **Py@Cu_Spiro20** (e), **Py@Cu_Spiro10** (f), **MPIP@Cu_Spiro10** (g), **MPIP@Cu_Spiro5** (h), **DABCO-Cu_Spiro5** (i).

Von zwei ausgewählten Proben konnten auch HAADF-STEM-Aufnahmen erhalten werden (Abbildung 75). Aufgrund der REM- und EDX-Ergebnisse wurden dafür Proben der Zwillingspolymerisation auf funktionalisierten Kupferpartikeln mit unterschiedlichem Hybridmaterialanteil ausgewählt. Die Kupferpartikel, welche aufgrund der hohen Ordnungszahl am hellsten erscheinen, sind in allen Fällen von einer nanostrukturierten Schicht von siliciumhaltigem Hybridmaterial umschlossen. Zum Teil werden dabei auch mehrere Kupferpartikel umhüllt. Es ist zu erkennen, dass sowohl Pyrrolidin als auch 1-Methylpiperazin funktionalisierte Oberflächen die Zwillingspolymerisation von Monomer **1** katalysieren. Die Beschichtungsstärke der Probe **MPIP@Cu_Spiro5** beträgt etwa 30–120 nm und es werden nur vereinzelt separate Hybridmaterialpartikel gefunden (Abbildung 75 d–f). Für die Probe **Py@Cu_Spiro33** wird trotz des deutlich höheren Monomeranteils eine unregelmäßige Beschichtung von nur 75–200 nm Dicke gefunden. Es werden jedoch mehr substratfreie Hybridmaterialpartikel beobachtet. Dies bestätigt die REM/EDX-Aufnahmen, in denen mit steigendem Monomeranteil in allen Fällen

ebenso mehr Hybridmaterialpartikel aus der Fällungspolymerisation von Monomer **1** gefunden wurden.

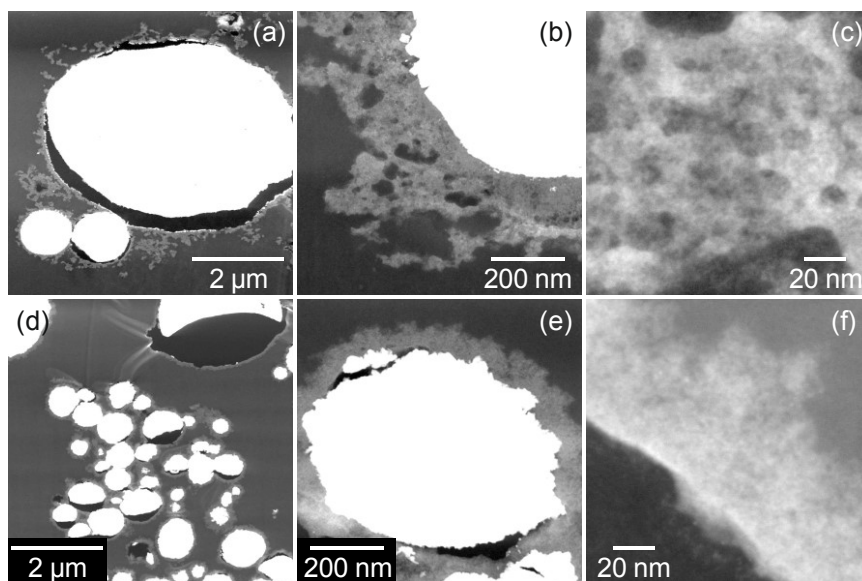


Abbildung 75. HAADF-STEM-Aufnahmen der Hybridmaterialien, erhalten durch Zwillingspolymerisation von 33 m% Monomer **1** auf (a–c) Py@Cu sowie 5 m% Monomer **1** auf MPIP@Cu (d–f).

Die basenkatalysierte Zwillingspolymerisation von Monomer **1** kann zur Beschichtung von Kupferpartikeln eingesetzt werden. Dabei kann entweder die Kupferoberfläche mit einer Base funktionalisiert werden oder DABCO als Katalysator zugegeben werden. Es zeigte sich, dass die DABCO-katalysierte Polymerisation, bei gleichem Monomeranteil, mehr substratfreies Hybridmaterial ergab. Die Beschichtungsdicke lässt sich aufgrund der stets in Konkurrenz auftretenden Fällungspolymerisation von Monomer **1** nur sehr bedingt einstellen.

3.8.3 Zwillingspolymerisation auf Eisen- und Nickelpartikeln

Aus den Voruntersuchungen (Kapitel 3.8.1) wurde abgeleitet, dass die Zwillingspolymerisation von Monomer **1** in Gegenwart der Metalle Eisen und Nickel DABCO-katalysiert durchgeführt werden kann. Für Eisen ist auch eine Katalyse durch mit 1-Methylpiperazin funktionalisierte Eisenpartikel möglich. Die Reaktionsbedingungen und Zusammensetzung der erhaltenen Hybridmaterialien sind in Tabelle 20 zusammengefasst. Die Kohlenstoffgehalte zeigen, dass mit unterschiedlichem Monomeranteil ein variabler organischer Anteil in den Hybridmaterialien vorliegt. Während die Kohlenstoffgehalte der Proben mit 34 m% bzw. 35 m% Monomer **1** unter den theoretischen Werten liegen und damit einen unvollständigen Umsatz anzeigen, sind die Ergebnisse für die Hybridmaterialien mit geringerem organischen Anteil nur wenig verlässlich, weswegen TG-Untersuchungen durchgeführt wurden. Für die Berechnung der theoretischen Rückstände in der TGA wurden dabei die ermittelten Werte der eingesetzten Eisen- und Nickelpartikel von 140.6 m% bzw. 126.3 m% verwendet (Abbildung 76).

Tabelle 20. Zusammensetzung der Hybridmaterialien, erhalten durch Zwillingspolymerisation von Monomer **1** auf Nickel- und Eisenpartikeln, ermittelt durch Elementaranalyse und thermogravimetrische Analyse (* Wert lag unterhalb der Nachweisgrenze, ** nur ein brauchbarer Wert der Doppelbestimmung, *** auch nach 4 h Haltezeit bei 900 °C keine vollständig verbrannte Probe).

Probe	Katalysator	Anteil Monomer 1 [%]	C [%]		Rückstand TGA [%]	
			ber.	gef.	ber.	gef.
DABCO-Ni_Spiro34	DABCO	34	21.0	15.8	90.9	90.3***
DABCO-Ni_Spiro10	DABCO	10	6.2	6.5**	115.9	118.1
DABCO-Fe_Spiro35	DABCO	35	21.6	17.1	100.7	105.9
DABCO-Fe_Spiro10	DABCO	10	6.2	*	130.9	134.1
MPIP@Fe_Spiro5	MPIP@Fe	5	3.1	3.4	137.0	133.4

Diese liegen beide leicht unter den theoretischen Werten: für die Oxidation von Eisen zu Eisen(III)-oxid werden 143.0 m% und für die Oxidation von Nickel zu Nickel(II)-oxid 127.3 m% erwartet. Dies kann auf eine leichte Oxidation der Metallpartikel bei Lagerung an Luft hindeuten. Für die Beschichtung wird mit einem Rückstand von 22.1 m% gerechnet. Dies entspricht dem Siliciumdioxidanteil des Hybridmaterials und setzt einen gleichmäßigen Umsatz beider Fragmente von Monomer **1** voraus. Die Eisenpartikel, die mit 1-Methylpiperazin funktionalisiert wurden, zeigen einen Rückstand von 140.2 m%, woraus sich ein organischer Anteil von 0.3 m% errechnet. Dieser ist deutlich geringer als bei der Funktionalisierung von Kupfer und kann auch mit einer höheren Partikelgröße erklärt werden.

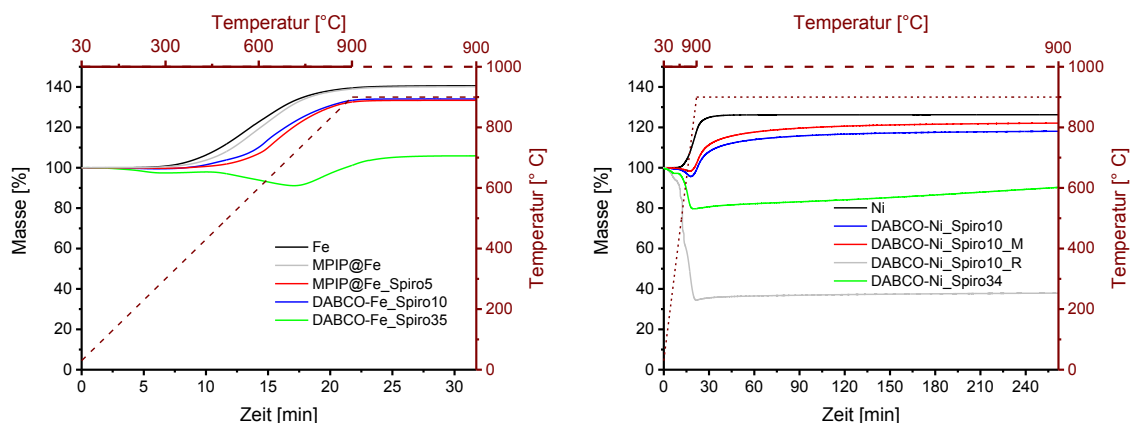


Abbildung 76. Thermogravimetrische Analyse der Hybridmaterialien, die durch Zwillingspolymerisation auf Eisen- (links; Heizrate 40 K min⁻¹, 10 min Haltezeit, Luftstrom 20 mL min⁻¹) und Nickelpartikeln (rechts; Heizrate 40 K min⁻¹, 240 min Haltezeit, Luftstrom 20 mL min⁻¹) erhalten wurden.

Die TG-Kurven der beschichteten Metalle setzen sich aus einem Masseverlust durch die Verbrennung der organischen Komponente und eine Massenzunahme durch die Oxidation der Metalle zusammen, welche sich überlagern. Für die Probe **DABCO-Fe_Spiro35** liegt der Anteil des Rückstandes in der TGA leicht über dem erwarteten Wert, was einen unvollständigen Umsatz von Monomer **1**, wie in der Elementaranalyse gefunden, bestätigt. Die

beiden Proben **DABCO-Fe_Spiro10** und **MPIP@Fe_Spiro5** zeigen nahezu identische Kurvenverläufe, was darauf hindeutet, dass beide Proben trotz unterschiedlicher Monomereinwaage einen ähnlichen Hybridmaterialanteil aufweisen.

Durch die Beschichtung der Metalle mit Hybridmaterial aus der Zwillingspolymerisation von Monomer **1** wird die Oxidation des Metalls, besonders des Nickels, gehindert. Werden die eingesetzten Nickelpartikel thermogravimetrisch untersucht, so ist nach einer kurzen Haltezeit bei 900 °C im Luftstrom eine Massenkonzanz erreicht. Für die beschichteten Partikel ist diese auch nach vier Stunden Haltezeit noch nicht komplett erreicht. Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten bei der Probe **DABCO-Ni_Spiro34**.

Die IR-Spektren (Abbildung 77) zeigen die erwarteten Signale für das aus der Polymerisation von Monomer **1** erhaltene Hybridmaterial, die mit steigendem Hybridmaterialanteil deutlicher zu erkennen sind. Die Zuordnung der einzelnen Schwingungen wurde in Kapitel 3.8.2 (Seite 110) für die vergleichbaren Spektren der Polymerisation von Monomer **1** auf Kupferpartikeln getroffen, weswegen nicht erneut detailliert darauf eingegangen wird.

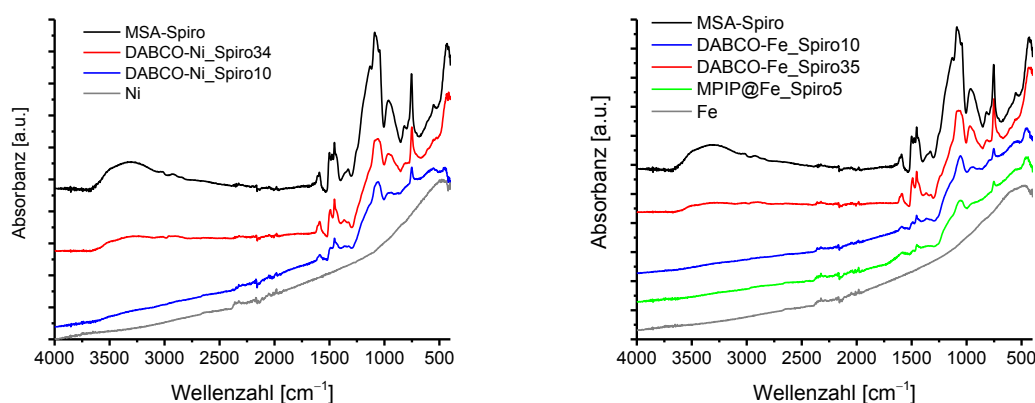


Abbildung 77. ATR-FTIR-Spektren der unterschiedlich beschichteten Eisen- und Nickelpartikel, erhalten durch Oberflächenzwillingspolymerisation von Monomer **1** und Vergleich mit dem Spektrum des Hybridmaterials, erhalten durch MSA-katalysierte Polymerisation von **1** und den eingesetzten Substraten.

Zur Untersuchung ob die Polymerisation von Monomer **1** auf den Metallpartikeln oder separat von diesen stattgefunden hat, wurden die Proben rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Die erhaltenen REM-Aufnahmen und ermittelten Elementverteilungen sind in Abbildung 78 für die Probe **DABCO-Ni_Spiro10** und in Abbildung 79 für die Probe **DABCO-Fe_Spiro10** exemplarisch abgebildet.

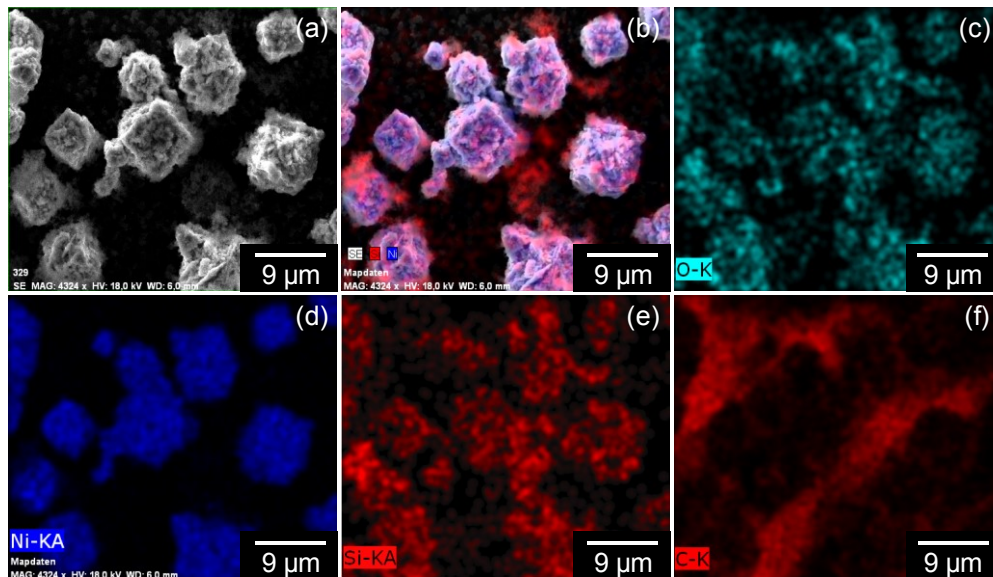


Abbildung 78. REM-Aufnahme (a), Elementverteilung der Elemente Sauerstoff (c), Nickel (d), Silicium (e) und Kohlenstoff (f) sowie Überblendung der REM-Aufnahme mit den Elementverteilungen (b) der Probe **DABCO-Ni_Spiro10**.

Neben der Verteilung des jeweiligen Metalls sind dabei die Silicium- und die Sauerstoffverteilung charakteristisch. Die Verteilung des Kohlenstoffs ist aufgrund der verwendeten Kohletabs verfälscht und zeigt an Stellen, an denen keine Probe zu finden ist, die höchste Intensität.

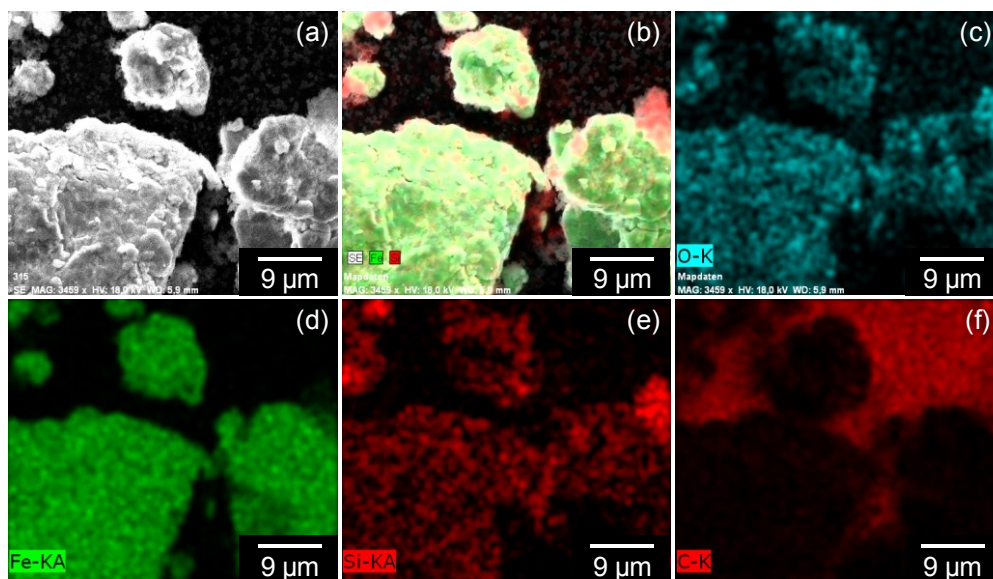


Abbildung 79. REM-Aufnahme (a), Elementverteilung der Elemente Sauerstoff (c), Eisen (d), Silicium (e) und Kohlenstoff (f) sowie Überblendung der REM-Aufnahme mit den Elementverteilungen (b) der Probe **DABCO-Fe_Spiro10**.

Für beide Proben ist zu erkennen, dass an allen Positionen, an denen das Metall gefunden wird, auch Silicium und Sauerstoff gefunden werden. Dies deutet auf eine erfolgreiche Beschichtung der Metalle hin. Daneben werden in beiden Fällen feinpulvrige Bereiche gefunden, in denen kein Metall detektiert wird. Diese können der Fällungspolymerisation von Monomer **1** zugeordnet werden.

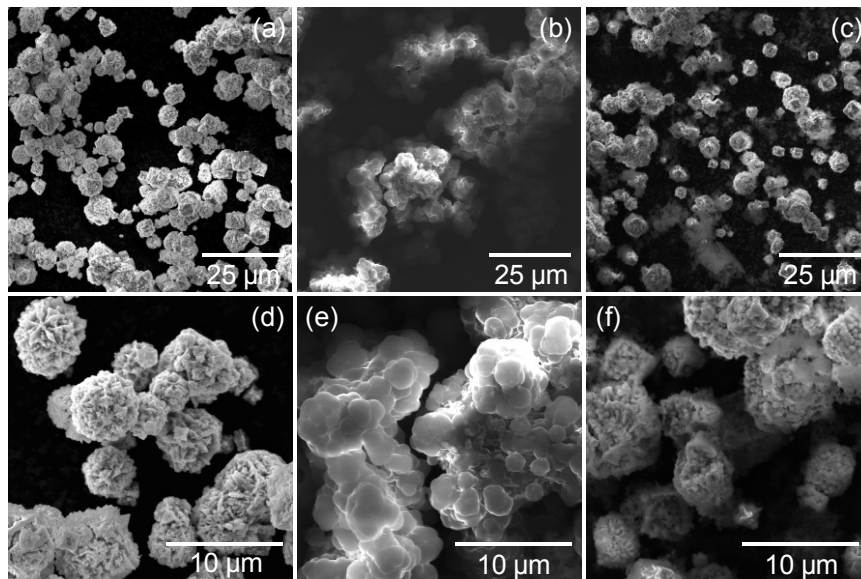


Abbildung 80. REM-Aufnahmen der eingesetzten Nickelpartikel (a, d) und der mit Monomer **1** beschichteten Partikel **DABCO-Ni_Spiro34** (b, e) und **DABCO-Ni_Spiro10** (c, f).

Die REM-Aufnahmen aller beschichteten Eisen- und Nickelpartikel sind zusammen mit den Aufnahmen der eingesetzten Partikel in Abbildung 80 und Abbildung 81 zu sehen. Diese Proben wurden vor der Messung nicht mit Platin beschichtet, da die Metallsubstrate eine für die Messung ausreichende Leitfähigkeit besitzen. Nach einer Beschichtung mit 34 % bzw. 35 % Monomer **1** war die Messung durch die isolierende Hybridmaterialschiht deutlich erschwert. Die Morphologie der eingesetzten Partikel ist kaum noch zu erkennen. Neben

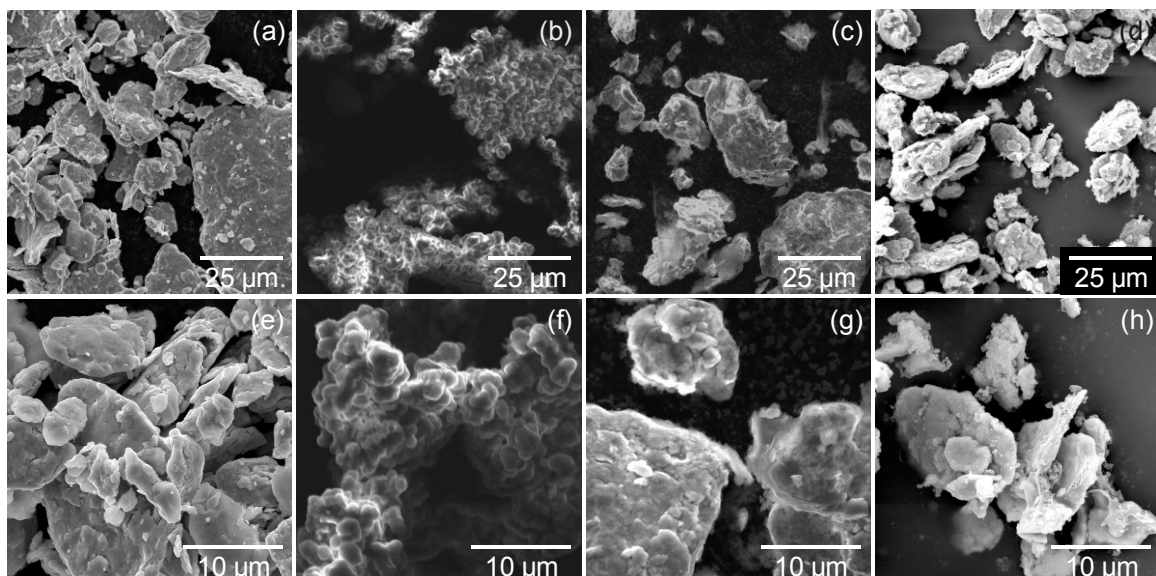


Abbildung 81. REM-Aufnahmen der eingesetzten Eisenpartikel (a, e) und der mit Monomer **1** beschichteten Partikel **DABCO-Fe_Spiro35** (b, f), **DABCO-Fe_Spiro10** (c, g) und **MPIP@Fe_Spiro5** (d, h).

substratfreiem Hybridmaterial sind auch agglomerierte Metallpartikel zu sehen (Abbildung 80 b, e und Abbildung 81 b, f). Nach Beschichtung mit geringerem Hybridmaterialanteil ist die

ursprüngliche Partikelmorphologie deutlich zu erkennen. Neben den beschichteten Partikeln ist für die Materialien der DABCO-katalysierten Oberflächenpolymerisation mit 10 % Monomer **1** ein deutlicher Feinanteil zu erkennen, der auf die Fällungspolymerisation von Monomer **1** zurückzuführen ist. Weiterhin werden weniger große Agglomerate beobachtet als bei den Proben mit 34 m% bzw. 35 m% Monomer **1**.

Um genauere Aussagen treffen zu können, wurden HAADF-STEM-Untersuchungen an ausgewählten Proben durchgeführt (Abbildung 82). Die daraus erhaltenen Ergebnisse bestätigen die REM- und EDX-Untersuchungen.

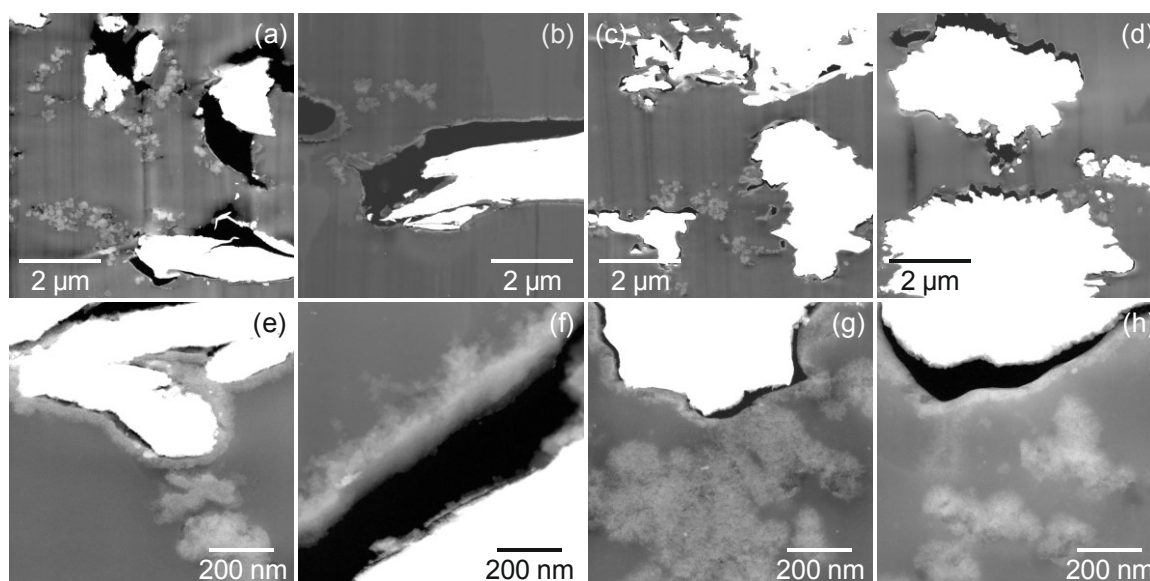


Abbildung 82. HAADF-STEM-Aufnahmen der Hybridmaterialien, erhalten durch DABCO-katalysierte Zwillingpolymerisation von 10 m% **1** auf Eisenpulver (a, e), oberflächeninduzierte Zwillingpolymerisation von 5 m% **1** (b, f) auf **MPIP@Fe** sowie durch DABCO-katalysierte Zwillingpolymerisation von 10 m% Monomer **1** auf Nickel vor (c, g) und nach (d, h) versuchter Abtrennung des separaten Hybridmaterials mit einem Magneten.

In allen Fällen wird um die Metallpartikel eine Hybridmaterialschiicht beobachtet, welche die für die Zwillingpolymerisation von Monomer **1** typischen siliciumhaltigen Nanocluster aufweist. Ähnlich wie bei der Beschichtung der Kupferpartikel wird für die Proben, die durch oberflächeninduzierte Polymerisation von funktionalisierten Eisenpartikeln erhalten wurden, weniger separates Hybridmaterial gefunden, als für die DABCO-katalysierte Zwillingpolymerisation. Dies wird auch daran deutlich, dass die Probe **DABCO-Fe_Spiro10** eine Hybridmaterialschiicht von nur 25–50 nm aufweist (Abbildung 82 a, e), während die Probe **MPIP@Fe_Spiro5** eine Beschichtungsdicke von 50–150 nm, stellenweise auch bis zu ca. 350 nm aufweist (Abbildung 82 b, f). Separat vorliegendes Hybridmaterial wird nur sehr vereinzelt gefunden. Um die Eisenpartikel wird vereinzelt auch eine stickstoffreiche Schicht beobachtet, die auf adsorbiertes 1-Methylpiperazin zurückgeführt wird. Die DABCO-katalysierte Oberflächenpolymerisation auf Nickelpartikeln liefert ähnliche Ergebnisse wie die auf Eisenpartikeln. Neben einer 25–50 nm dicken Hybridmaterialbeschichtung der Metallpartikel

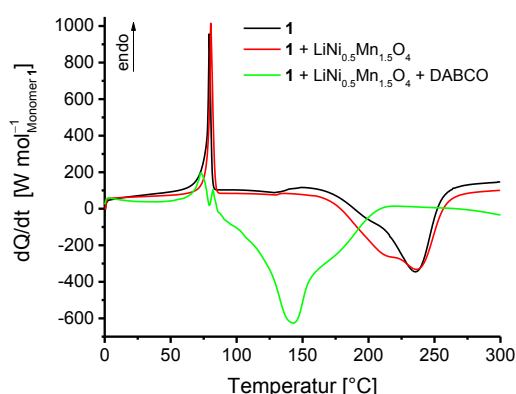
wird ein Anteil separater Hybridmaterialpartikel beobachtet (Abbildung 82 c, g). Aufgrund des Ferromagnetismus des Nickels wurde für die Probe **DABCO-Ni_Spiro10** exemplarisch untersucht, ob die beschichteten Partikel von dem Anteil des separaten Hybridmaterials mithilfe eines Magneten abgetrennt werden können. Dies reduzierte den Anteil des Hybridmaterials in der Probe deutlich. Für den am Magnet haftenden Anteil **DABCO-Ni_Spiro10_M** wird aus den TG-Kurven nur noch ein Hybridmaterialanteil von 4 m% errechnet, während der Rückstand (**DABCO-Ni_Spiro10_R**) zu 84.8 m% aus Hybridmaterial besteht. Die Abtrennung war jedoch nicht komplett erfolgreich, da neben beschichteten Partikeln immer noch separat vorliegendes Hybridmaterial in der Probe beobachtet wird (Abbildung 82 d, h). Dieses ist jedoch nur in der Nähe der beschichteten Partikel zu finden, wodurch vermutet wird, dass dieses Material mit der Beschichtung verwachsen sein kann.

3.9 Zwillingspolymerisation auf $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ist als Kathodenmaterial in Lithiumionen-Akkumulatoren von Interesse, da es sich gegenüber dem kommerziell verwendeten LiCoO_2 durch eine höhere mögliche Zellspannung auszeichnet. Durch deren Steigerung kann bei gleicher Ladungsdichte eine höhere Energiedichte erhalten werden. Mit Kathoden aus Li_xCoO_2 können Zellspannungen von 4–5 V erhalten werden.^[183,184] Allerdings wird mit einer Arbeitsspannung von etwa 4 V eine Deinterkalation nur bis $x=0.5$ durchgeführt um einen deutlichen Kapazitätsabfall zu vermeiden.^[185] Der Spinell $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ zeichnet sich im Gegensatz dazu durch eine hohe reversible Kapazität bei 4.7 V aus.^[186] Für eine kommerzielle Anwendung ist die Zyklenstabilität, gerade in Vollzellen jedoch zu gering, was auf die Zersetzung der Elektrolyten^[187] und das Herauslösen von Aktivmaterial durch Säurespuren^[188] der Elektrolyte zurückgeführt wird. Gebildete Filme an der Oberfläche können die Kinetik negativ beeinflussen indem der elektrische Kontakt der Partikel und der Ladungstransfer zu und von ihnen gestört wird.^[189] Eine Strategie zur Verbesserung der Zyklenstabilität ist die Oberflächenbeschichtung der $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Partikel. So können Beschichtungen beispielsweise mit Spuren Mengen an Flusssäure, die im Elektrolyten enthalten sein können als HF-Fänger reagieren.^[190] Dabei wurden bisher Beschichtungen aus Bi_2O_3 ,^[191] Al_2O_3 ,^[191] AlPO_4 ,^[192] ZnO ,^[188] SiO_2 ^[193] und Graphenoxid^[194] untersucht. Es soll daher getestet werden, ob es möglich ist, die $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Partikel mittels Zwillingspolymerisation zu beschichten, die nanostrukturierte Hybridmaterialbeschichtung anschließend zu pyrolysieren und dadurch in ein elektrochemisch stabiles Material zu überführen. Als Substrat kamen die $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Partikel „SDG-352-1“ zum Einsatz, die von der BASF SE zur Verfügung gestellt wurden.

3.9.1 Voruntersuchungen

Aufgrund der Unbeständigkeit gegen Säuren kann die Zwillingspolymerisation auf dem $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Substrat nur basenkatalysiert durchgeführt werden. Als Monomer wurde daher Monomer **1** eingesetzt. Durch die Polymerisation von **1** an der Oberfläche des Spinells soll eine Phenolharz/Siliciumdioxid-Beschichtung erhalten werden, die durch Pyrolyse in eine Kohlenstoff/Siliciumdioxid- bzw. eine Siliciumdioxidbeschichtung umgewandelt werden kann. Um den Einfluss auf die Polymerisation zu untersuchen, wurden DSC-Messungen durchgeführt (siehe Abbildung 83).



Probe	Onset [°C]	Peak [°C]
1	197	236
1 + LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄	170	136
1 + LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ + DABCO	115	143

Abbildung 83. Thermogramme der DSC-Untersuchungen der Polymerisation von Monomer **1** allein und in Gegenwart $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Partikeln (Heizrate 10 K min^{-1} , Stickstoffstrom 50 mL min^{-1}).

Der Kurvenverlauf des Thermogramms der DSC von **1** ändert sich in Gegenwart von $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ kaum. Wird zusätzlich noch DABCO zugegeben, so verschiebt sich der exotherme Peak um fast 100 K von 236 °C (Onset 197 °C) auf 143 °C (Onset 115 °C) und gleicht dem Verlauf des Thermogramms der DSC-Untersuchung einer Mischung von DABCO und Monomer **1**. Die DABCO-katalysierte Zwillingspolymerisation von **1** kann demnach auch in Gegenwart von $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ durchgeführt werden.

3.9.2 Basenkatalysierte Zwillingspolymerisation auf $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

Die Zwillingspolymerisation auf den $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Partikeln wurde analog zur Zwillingspolymerisation auf Graphit (vgl. Kapitel 3.3) in Diisopropylnaphthalin bei 160 °C in Suspension durchgeführt. Die Hybridmaterialien wurden abzentrifugiert, gewaschen und im Vakuum-trockenschrank getrocknet. Da von einigen Materialien elektrochemische Untersuchungen durchgeführt wurden, wurden die Synthese von **DABCO-SDG3521_Spiro10** und **DABCO-SDG3521_Spiro5** auch in deutlich größeren Ansätzen durchgeführt. Da sich dabei einige Unterschiede in den erhaltenen Hybridmaterialien zeigen, werden diese Materialien separat aufgeführt. Die Zusammensetzung der synthetisierten Materialien ist in Tabelle 21 wiedergegeben. Zum Vergleich sind die Werte des eingesetzten Ausgangsmaterials angeführt. Der theoretische Rückstand der TG-Untersuchungen wurde mit dem eingesetzten

Monomeranteil und dem gefundenen Masseverlust des Spinells $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (**SDG3521**) ermittelt. Die ermittelten Kohlenstoffgehalte weichen leicht von den theoretischen Werten ab, wobei jedoch mit niedrigerem Monomeranteil wie erwartet geringere Werte gefunden werden. Für die Beschichtung mit 5 m% Monomer **1** liegen sie zum Teil unterhalb der Nachweisgrenze und sind nur wenig belastbar.

Tabelle 21. Ansatzgröße und Zusammensetzung der Hybridmaterialien, ermittelt durch Elementaranalyse und thermogravimetrische Analyse (* = Wert lag unterhalb der Nachweisgrenze, ** nur ein brauchbare Wert der Doppelbestimmung).

Probe	Masse des Spinells [g]	Anteil Monomer 1 [%]	Rückstand TGA [%]		Kohlenstoffgehalt [%]	
			ber.	gef.	ber.	gef.
SDG3521		-	100	96.5	0	*
DABCO-SDG3521_Spiro67	0.5	67	46.6	50.5	41.4	42.3
DABCO-SDG3521_Spiro33	1	33	71.9	72.9	20.4	17.1
DABCO-SDG3521_Spiro10	1	10	89.1	88.8	6.2	5.0
DABCO-SDG3521_Spiro5	1.9	5	92.8	93.4	3.1	2.5**
DABCO-SDG3521_Spiro10_a	20	10	89.1	90.4	6.2	5.2
DABCO-SDG3521_Spiro5_a	20	5	92.8	93.1	3.1	*
DABCO-SDG3521_Spiro5_b	5	5	92.8	94.3	3.1	*
DABCO-SDG3521_Spiro5_c	12	5	92.8	93.1	3.1	*

Die gefundenen Masseverluste in der TGA stimmen recht gut mit den theoretischen Werten überein. Auch die Kohlenstoffgehalte der Hybridmaterialien zeigen an, dass durch Variation des Monomer:Substratverhältnisses der Anteil der organischen Bestandteile variiert werden kann. Aussagen zur Morphologie können aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 84 und Abbildung 85) getroffen werden. Dabei kann aus der Partikelmorphologie mithilfe von EDX-Untersuchungen geschlussfolgert werden, ob es sich dabei um (beschichtete) Substratpartikel oder um substratfreies Hybridmaterial handelt. Exemplarisch ist das in Abbildung 84 für die Probe **DABCO-SDG3521_Spiro33** gezeigt. Bei den grob strukturierten Partikeln handelt es sich um $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, wodurch im Mapping an dieser Stelle die Elemente Nickel, Mangan und Sauerstoff gefunden werden. Die Tatsache, dass an denselben Stellen auch Silicium gefunden wird, deutet darauf hin, dass eine Beschichtung mit dem Phenolharz/Siliciumdioxid-Hybridmaterial aus der Zwillingspolymerisation von Monomer **1** stattgefunden hat. Die Elementverteilung des Kohlenstoffs ist nicht aussagekräftig, da die Proben auf einem Kohlenstoff-Klebetab aufgebracht und gemessen wurden. Separat von den großen Partikeln wird auch Hybridmaterial mit einer feineren Strukturierung gefunden. Dieses weist in der Elementverteilung nur Silicium und Sauerstoff, nicht jedoch Nickel oder

Mangan auf. Demnach handelt es sich dabei vermutlich um Hybridmaterial der Fällungspolymerisation von Monomer **1**.

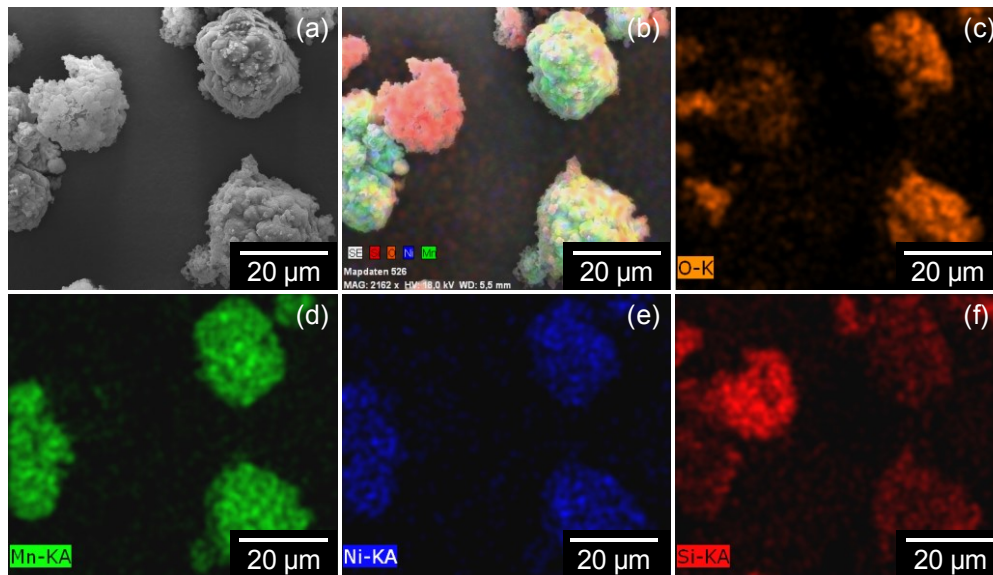


Abbildung 84. REM-Aufnahme (a), Elementverteilung der Elemente Sauerstoff (c), Mangan (d), Nickel (e) und Silicium (f) sowie Überblendung der REM-Aufnahme mit den Elementverteilungen (b) der Probe **DABCO-SDG3521_Spiro33**. Die Proben wurden vor der Messung mit ca. 20 nm Platin besputtert.

Für alle anderen Proben sind die REM-Aufnahmen in Abbildung 85 gezeigt. Dabei ist zu erkennen, dass mit steigendem Monomeranteil der Anteil separater Hybridmaterialpartikel zunimmt. Über die Dicke der Beschichtung kann keine Aussage getroffen werden, da die verwendeten Substratpartikel eine breite Größenverteilung aufweisen (siehe Abbildung 85 a).

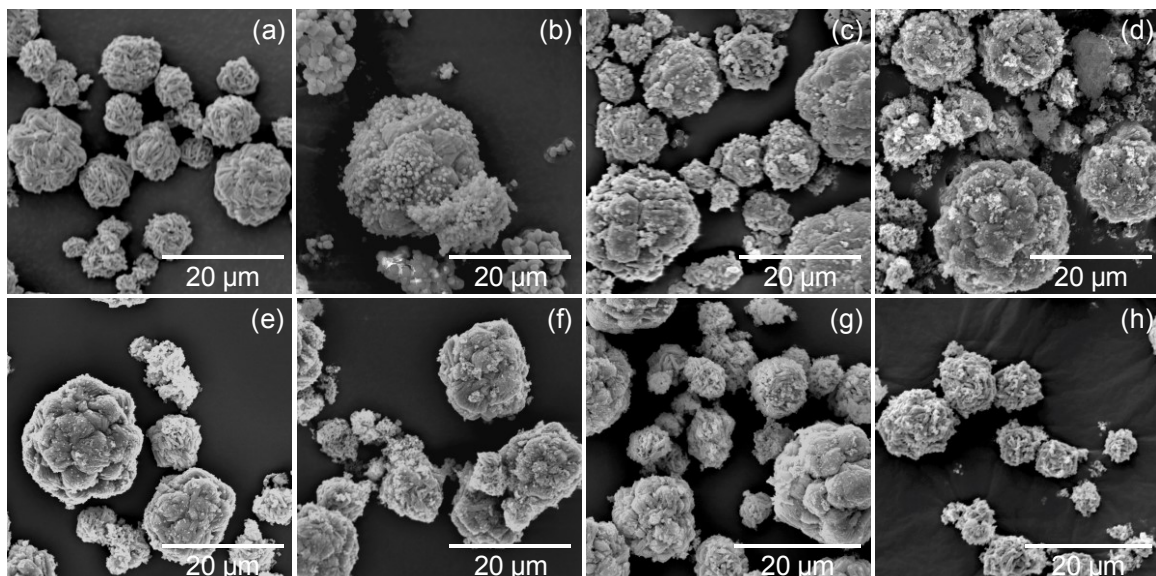


Abbildung 85. REM-Aufnahmen der eingesetzten $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Partikel (a) und der unterschiedlich beschichteten Partikel **DABCO-SDG3521_Spiro67** (b), **DABCO-SDG3521_Spiro10** (c), **DABCO-SDG3521_Spiro10_a** (d), **DABCO-SDG3521_Spiro5** (e), **DABCO-SDG3521_Spiro5_a** (f), **DABCO-SDG3521_Spiro5_b** (g), **DABCO-SDG3521_Spiro5_c** (h). Die Proben wurden vor der Messung mit ca. 20 nm Platin besputtert.

Es ist jedoch auch zu erkennen, dass bei den größeren Ansätzen mehr separates Hybridmaterial gefunden wird. Um genauere Aussagen zur Dicke der Beschichtung zu erhalten, wurden von einigen Proben HAADF-STEM-Untersuchungen angefertigt (Abbildung 86). Dafür wurden die Partikel in ein Epoxidharz eingebettet und mittels Mikrotom Ultradünnschnitte angefertigt. Bei der Probenpräparation kam es zum Teil zum Brechen der $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Partikel. Einige Bruchstücke blieben dabei als Kontamination auf der Probe zurück und sind als kleine, helle Partikel ohne Beschichtung zu erkennen.

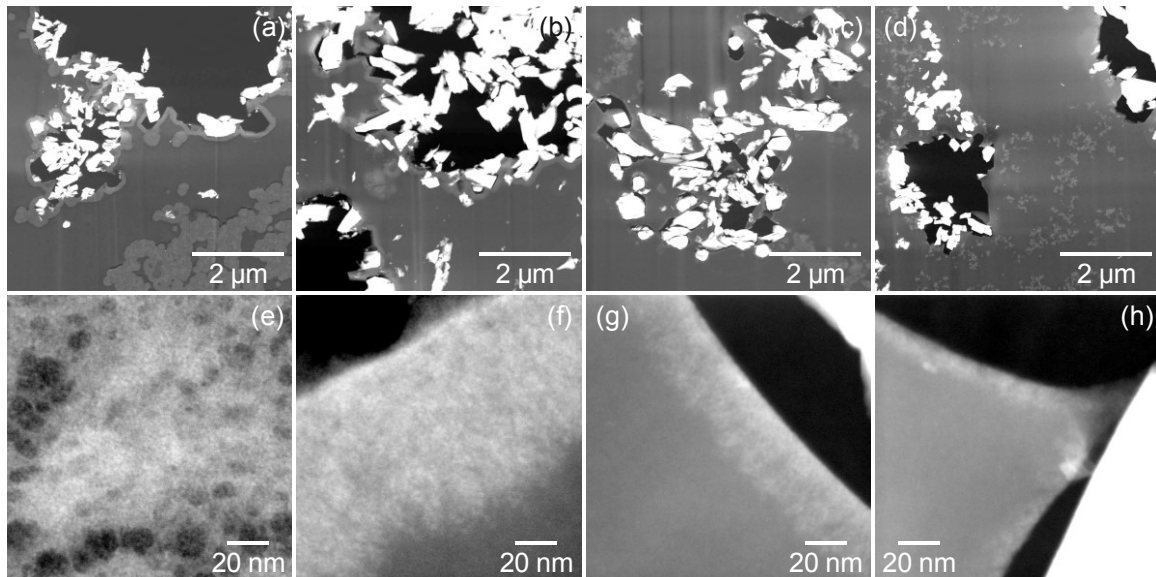


Abbildung 86. HAADF-STEM-Aufnahmen der Hybridmaterialien, erhalten durch DABCO-katalysierte Zwillingspolymerisation von 67 m% (a, e) 10 m% (b, f; großer Ansatz c, g) und dem großen Ansatz mit 5 m% (d, h) Monomer **1** auf $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Partikeln.

Um die Partikel ist jeweils eine Hybridmaterialsicht zu erkennen, welche die für die Hybridmaterialien der Zwillingspolymerisation von **1** typischen Nanodomänen aufweisen. Bei der Probe **DABCO-SDG3521_Spiro67** liegt ein Großteil des Hybridmaterials separat von den Substratpartikeln vor. Die Beschichtungsdicke beträgt etwa 100 nm und ist ähnlich der Beschichtung der Probe **DABCO-SDG3521_Spiro10**, wobei bei letzterer deutlich weniger separates Hybridmaterial gefunden wird. Die Proben **DABCO-SDG3521_Spiro10** und **DABCO-SDG3521_Spiro10_a** unterscheiden sich lediglich in ihrer Ansatzgröße. Die HAADF-STEM-Aufnahmen bestätigen die Vermutung aus den REM-Aufnahmen, dass durch die Erhöhung der Ansatzgröße mehr Hybridmaterial separat vorliegt. Dies wird auch durch die niedrigere Dicke der Beschichtung deutlich. Die Beschichtung der Probe **DABCO-SDG3521_Spiro10** ist etwa 80–100 nm dick, während bei der Probe **DABCO-SDG3521_Spiro10_a** nur eine Dicke von etwa 15–35 nm gefunden wird. Bei der Probe **DABCO-SDG3521_Spiro5_a** werden ebenfalls separate Hybridmaterialpartikel gefunden. Die Beschichtung ist mit 5–15 nm erwartungsgemäß noch dünner.

Durch die Oberflächenzwillingspolymerisation von Monomer **1** mit DABCO als Katalysator können die Partikel mit einer homogenen, nanostrukturierten Hybridmaterialhülle umschlossen werden, wobei die Fällungspolymerisation von **1** nicht vollständig unterdrückt werden kann. Da für grundlegende elektrochemische Untersuchungen eine sehr dünne Beschichtung erwünscht ist, und separates Hybridmaterial nicht störend wirkt, wurde auf eine Optimierung der Synthese verzichtet und das Verhalten während des Erhitzens untersucht.

3.9.3 Thermische Nachbehandlung der mit Hybridmaterial beschichteten Proben

Da die Hybridmaterialschiicht elektrochemisch nicht stabil ist, und die Proben auf ihr Zyklenstabilität untersucht werden sollten, wurden die Proben auf verschiedene Weise thermisch nachbehandelt. Dabei sollte das Phenolharz der Hybridmaterialschiicht durch Pyrolyse in inerter Atmosphäre in Kohlenstoff umgewandelt werden. Es zeigte sich jedoch, dass der Spinell bei inerter Pyrolyse der beschichteten Partikel bei 700 °C nicht stabil ist. In HAADF-STEM-Untersuchungen wird bei den Proben **DABCO-SDG3521_Spiro10_a** und **DABCO-SDG3521_Spiro5_a** nach der Pyrolyse keine Beschichtung mehr gefunden (Abbildung 87). Für **DABCO-SDG3521_Spiro10_a** wird mittels Elektronenbeugung eine Kristallstruktur ähnlich $\text{Li}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}$ ermittelt, wobei etwas breitere Gitterabstände gefunden werden. Dies lässt sich vermutlich auf eine Dotierung mit Nickel zurückführen. Die Probe **DABCO-SDG3521_Spiro5_a** zeigt ebenfalls eine Kristallstruktur ähnlich $\text{Li}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}$. Weiterhin werden bei dieser Probe etwa 100 nm große Nickeloxid-Partikel gefunden, deren Beugungsreflexe jedoch nur sehr schwach ausgeprägt sind.

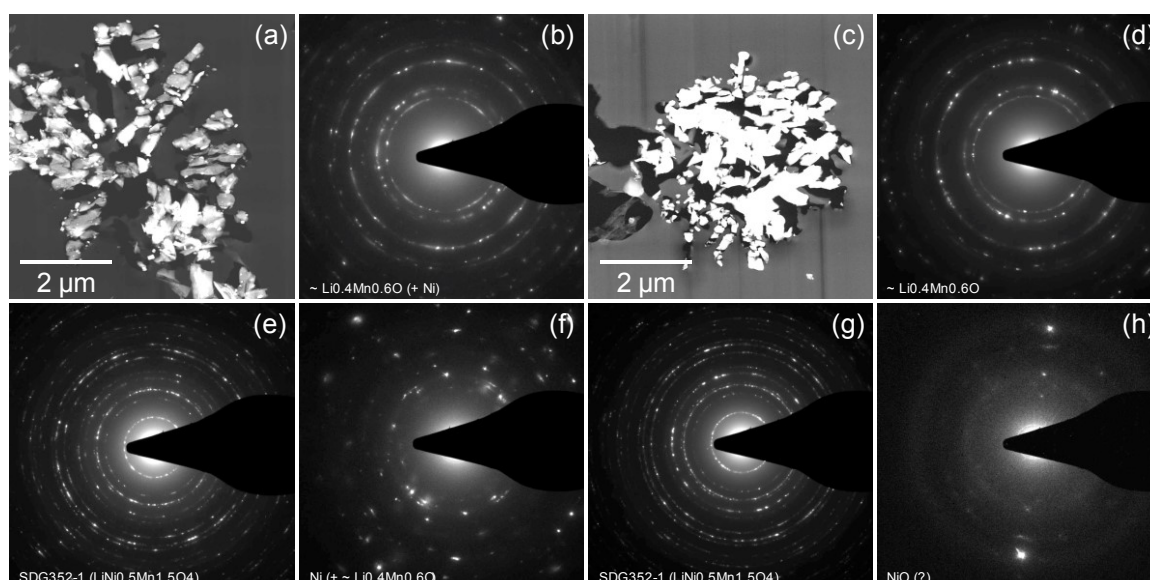


Abbildung 87. HAADF-STEM-Aufnahmen und SAED-Aufnahmen der bei 700 °C im Argonstrom pyrolysierten Proben **DABCO-SDG3521_Spiro10_a** (a, b, f) und **DABCO-SDG3521_Spiro5_a** (c, d, h), verglichen mit den SAED-Aufnahmen der ungetemperten Proben (e, g).

Diese Ergebnisse konnten mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigt werden (Abbildung 88). Im Gegensatz zur Elektronenbeugung werden dabei größere Probenbereiche untersucht.

Nach der Pyrolyse werden bei beiden Proben keine Reflexe für $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ mehr gefunden. Es liegt demnach kein kristallines Ausgangsmaterial in der Probe mehr vor. Bei **DABCO-SDG3521_Spiro10_a_Ar700** sind Reflexe zu erkennen, die vermutlich $\text{Li}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}$ und elementarem Nickel zugeordnet werden können. **DABCO-SDG3521_Spiro5_a_Ar700** hat dagegen nur geringe kristalline Anteile, die NiO zugeordnet werden können.

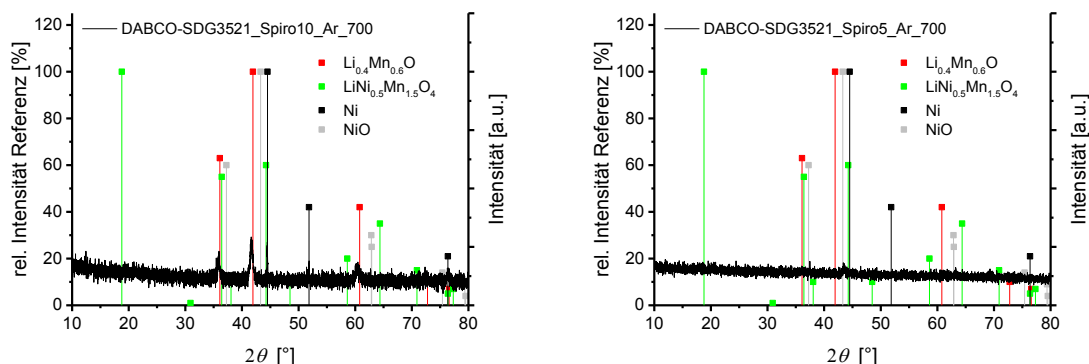


Abbildung 88. Röntgenpulverdiffraktogramme der bei 700 °C unter Argonstrom pyrolysierten Hybridmaterialien, erhalten aus DABCO-katalysierter Zwillingspolymerisation von 10 m% (links) und 5 m% (rechts) Monomer **1** auf $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, verglichen mit den in der Literatur beschriebenen Reflexen für $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{Li}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}$, Ni und NiO.

Das Tempern des reinen $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ bei 700 °C unter inerten Bedingungen führte nur zu einer leichten Verschiebung der Reflexe im XRPD zu etwas kleineren Winkeln. Dies deutet auf eine leichte Aufweitung des Kristallgitters hin. Es sind jedoch keine neuen Reflexe zu finden, woraus geschlossen wird, dass der Spinell bei diesen Temperaturen ohne Beschichtung stabil ist (siehe Abbildung A 25, Anhang). Es kommt daher beim Pyrolysieren der beschichteten Partikel vermutlich zu einer Reaktion der Beschichtung oder entstehender Pyrolysegase mit $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Bei der Probe mit dem höheren organischen Anteil wird Reduktion des NiO zu elementarem Nickel beobachtet. Nickeloxid kann mit Kohlenmonoxid, welches Bestandteil des Pyrolysegases ist,^[70] zu Nickel reduziert werden.^[68]

Um Bedingungen zur thermischen Nachbehandlung zu ermitteln, wurden temperaturabhängige XRPD-Untersuchungen angefertigt (Abbildung 89, links). Dabei ist zu erkennen, dass es bereits bei einer Temperatur von knapp 400 °C zu einer Reflexverschiebung und zur Abnahme der Intensität des intensivsten Reflexes kommt. Die Temperatur der thermischen Nachbehandlung sollte demnach nicht über 300 °C liegen. Wird das eingesetzte $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ in Gegenwart von Graphit erhitzt, ist ebenfalls eine Reduktion zu beobachten, die für eine Mischung aus Graphit und $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ in XRPD-Untersuchungen bei etwa 550 °C gefunden wurde (Abbildung A 26, Anhang). Da für elektrochemische Untersuchungen eine dünne Beschichtung bevorzugt wird, wurde von der Probe **DABCO-SDG352-1_Spiro5** ein weiterer Ansatz hergestellt und unter verschiedenen Bedingungen nachbehandelt: unter Luft bei 600 °C sowie unter Argon bei 300 °C und 400 °C. Weiterhin wurde untersucht, ob eine

Pyrolyse im Vakuum bei 500 °C zum Carbonisieren des Phenolharzes unter Erhalt des $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ durchgeführt werden kann. Entstehendes Kohlenmonoxid sollte durch das angelegte Vakuum entfernt werden und somit nicht mit $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ reagieren können. Die Diffraktogramme der erhaltenen Proben zeigen in allen Fällen nur die Reflexe des $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, weitere Reflexe werden nicht gefunden (Abbildung 89, rechts).

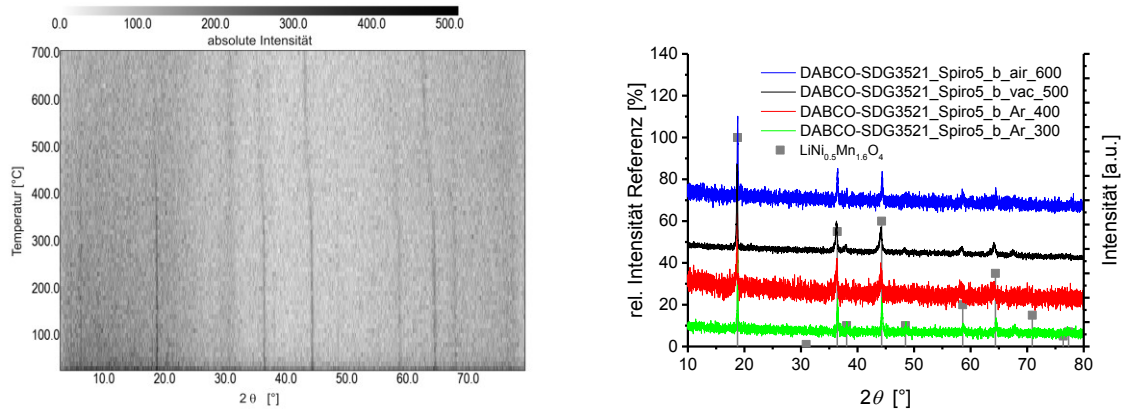


Abbildung 89. Temperaturabhängige XRPD-Untersuchung der Probe **DABCO-SDG3521_Spiro10_a** unter inerten Bedingungen bis 700 °C (links) und XRPD der unterschiedlich nachbehandelten Hybridmaterialien, erhalten aus DABCO-katalysierter Zwillingspolymerisation von 5 m% Monomer **1** auf $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ und Vergleich mit dessen in der Literatur beschriebenen Reflexen (rechts).

Um genauere Aussagen über die Proben treffen zu können, wurden sie mittels HAADF-STEM untersucht (Abbildung 90). Da die Proben aus dem gleichen Hybridmaterial (**DABCO-SDG3521_Spiro5_b**) erhalten wurden, wird auf den Anteil der separaten substratfreien Partikel nicht weiter eingegangen. Nach dem Erhitzen auf 300 °C im Argonstrom ist eine etwa 30–50 nm dicke Beschichtung um die Partikel zu erkennen, welche die typische Nanostrukturierung aufweist (Abbildung 90 a, e).

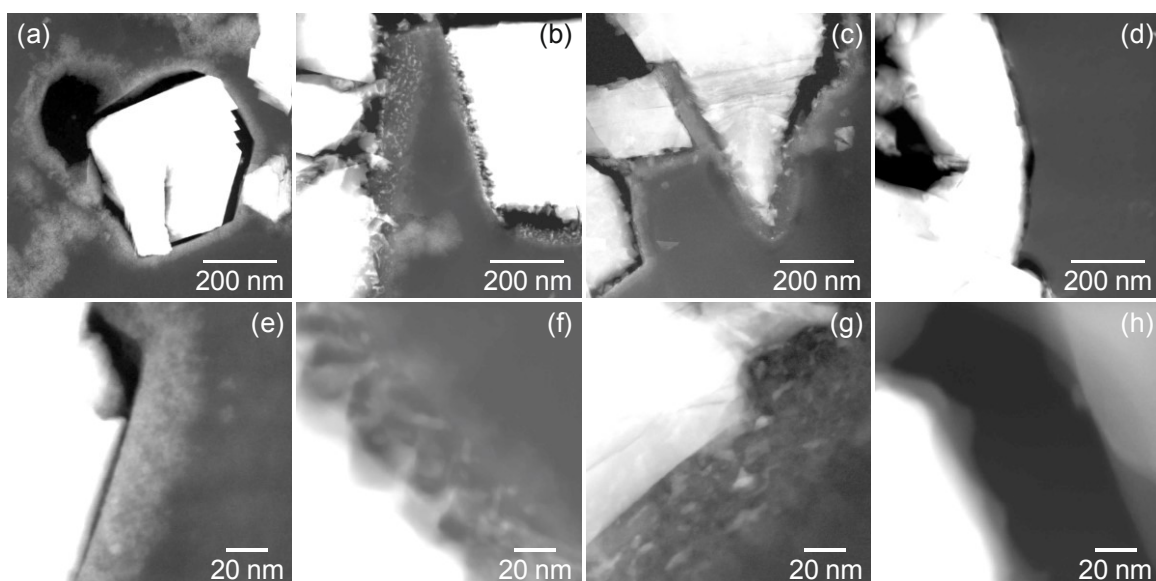


Abbildung 90. HAADF-STEM-Aufnahmen der Materialien, die aus dem Hybridmaterial **DABCO-SDG3521_Spiro5_b** durch Erhitzen unter Argonstrom bei 300 °C (a, e), 400 °C (b, f), durch Erhitzen unter Vakuum bei 500 °C (c, g) und unter Luft bei 600 °C (d, h) erhalten wurden.

Durch Erhitzen bei 400 °C im Argonstrom ist die Strukturierung in der Beschichtung nicht mehr, jedoch in separaten Partikeln immer noch zu erkennen, was eine Reaktion der Beschichtung mit dem Substrat nahelegt. Es werden weiterhin mangan- und nickelreiche Partikel in der Beschichtung gefunden. In der Elektronenbeugung wird für das Bulkmaterial keine Veränderung im Vergleich zu den Ausgangspartikeln gefunden, jedoch wird an den Partikelrändern eine leichten Veränderung beobachtet, woraus eine Dehnung des Kristallgitters um ca. 4.2 % ermittelt wurde (Abbildung A 27, Anhang). Dies deutet darauf hin, dass es in den substratnahen Bereichen zu einer Reaktion des Hybridmaterials mit $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ kommt. Die Ergebnisse für die bei 500 °C im Vakuum nachbehandelte Probe sind ähnlich, jedoch werden die mangan- und nickelreichen Partikel seltener gefunden. Durch die Oxidation des Hybridmaterials bei 600 °C im Luftstrom werden Partikel mit einer 5–15 nm dicken, kompakten siliciumreichen Schicht erhalten. Bei der Probenpräparation haftet diese Siliciumdioxidschicht an den Substratpartikeln und nicht, wie die Hybridmaterialbeschichtung, am Einbettmittel.

Für elektrochemische Untersuchungen wurden die bei 300 °C unter Argon und die bei 600 °C unter Luft nachbehandelten Proben ausgewählt, da bei diesen keine Schädigung der $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Partikel auftrat und in den TEM-Untersuchungen eine geschlossene Hülle um die Partikel gefunden wurde.

3.9.4 Elektrochemische Untersuchungen

Die elektrochemischen Untersuchungen erfolgten im Rahmen einer Kooperation bei der BASF SE durch Dr. Christoph Erk. Für die mit Hybridmaterial beschichteten Proben wurden die Untersuchungen zum einen in einer Halbzelle (Abbildung A 28, Anhang) und zum anderen in einer Vollzelle durchgeführt. In einer Vollzelle ist der Vorrat an Lithiumionen begrenzt. Deswegen bewirken Nebenreaktionen einen deutlicheren Abfall der spezifischen Kapazität (siehe Abbildung 91, links).

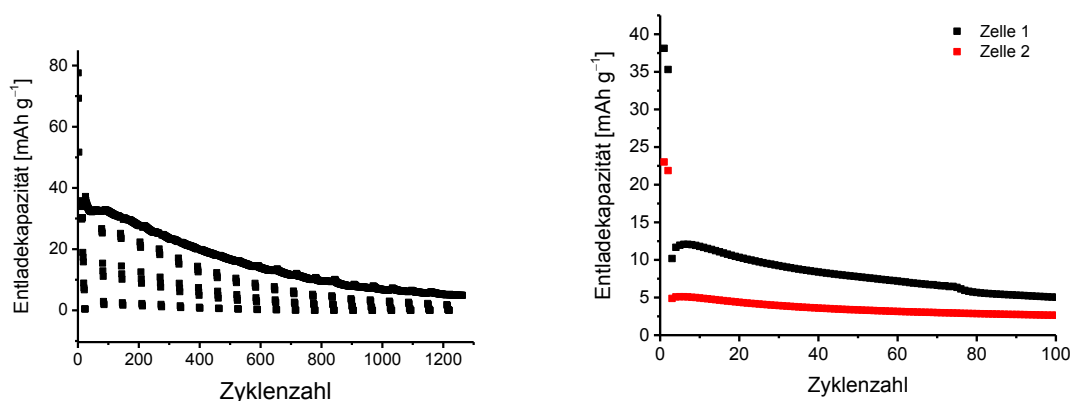


Abbildung 91. Untersuchungen der Zyklusstabilität der mit Hybridmaterial beschichteten Spinellproben (links) sowie der bei 300 °C im Argonstrom nachbehandelten Probe **DABCO-SDG3521_Spiro5_c** in einer Vollzelle (rechts).

Auch in den Proben, die für 7 Stunden bei 300 °C im Argonstrom nachbehandelt wurden, ist ein sofortiger Einbruch der Kapazität zu beobachten (siehe Abbildung 91, rechts). Es fällt dabei auch auf, dass die zwei untersuchten Zellen eine leicht unterschiedliche spezifische Kapazität aufweisen, jedoch sind die Kapazitätswerte so gering, dass man in beiden Fällen von einer Reaktion mit dem organischen Beschichtungsmaterial ausgehen kann. Eine Behandlung der mit Hybridmaterial beschichteten Proben bei 300 °C reicht demnach nicht aus, um die organischen Bestandteile so weit zu stabilisieren, dass sie in einer elektrochemischen Zelle betrieben werden können. Die Ergebnisse der bei 600 °C oxidierten Proben sind in Abbildung 92 im Vergleich mit denen des eingesetzten $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ dargestellt. Die beiden Proben unterscheiden sich kaum in ihrem Verhalten. Eine Untersuchung von zwei Referenzzellen nach rund 100 Zyklen zeigt, dass es durch die Siliciumdioxidbeschichtung zu einem etwas geringeren Herauslösen des Mangans aus der Kathode kommt. Der mittels Atomabsorptionsspektrometrie ermittelte Anteil an Mangan in der Anode lag bei 0.027 % bzw. 0.0268 % für die Zellen der bei 600 °C unter Luft behandelten Probe **DABCO-SDG3521_Spiro5_c** und bei 0.0308 % bei den Zellen des unbeschichteten $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

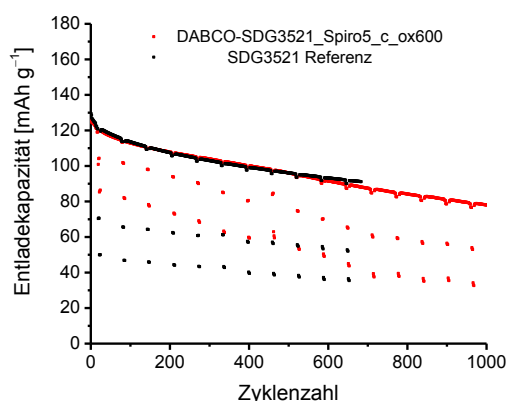
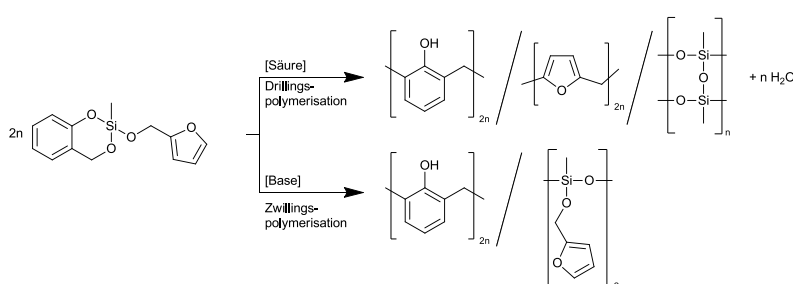


Abbildung 92. Untersuchungen der Zyklenstabilität der mit Siliciumdioxid beschichteten Spinellprobe, verglichen mit der Kurve des eingesetzten Materials, in einer Vollzelle.

Die Beschichtung von $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ mittels Zwillingspolymerisation von Monomer **1** kann demnach erfolgreich durchgeführt werden. Neben der Beschichtung kommt es dabei jedoch auch zur Fällungspolymerisation von **1**. Da die Beschichtung elektrochemisch nicht stabil ist, wurde untersucht wie sich die Proben bei thermischer Nachbehandlung verhalten. Das Erhitzen im Argonstrom oder Vakuum führt dabei oberhalb von 300 °C zu einer Zersetzung des Substrates. Durch Erhitzen im Luftstrom können $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Partikel mit einer Siliciumdioxidbeschichtung erhalten werden. Diese Beschichtung reduziert leicht das Herauslösen des Mangans aus der Kathode, wodurch jedoch keine bessere Zyklenstabilität erreicht wird.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden grundlegende Prozesse der Zwillingspolymerisation systematisiert und definiert. Daraus ergab sich die konzeptionelle Erweiterung der Zwillingspolymerisation hin zur allgemeinen Synthese mehrerer Polymere, ausgehend von nur einem Monomer, der sogenannten Mehrlingspolymerisation. Es wurde beispielhaft ein Monomer synthetisiert und dessen Polymerisationsverhalten studiert, aus dem durch maximal einen Katalysator in einem Prozessschritt drei verschiedene Polymere erzeugt werden können. Dabei wurde durch die Wahl des verwendeten Katalysators Einfluss auf das Polymerisationsverhalten des Monomers 2-(Furfuryloxy)-2-methyl-4*H*-benzo[1,3,2]dioxasilin genommen.



Schema 27. Reaktionsgleichung für die Erzeugung von Hybridmaterialien, bestehend aus zwei oder drei Polymeren, durch die Zwillings- oder Drillingspolymerisation des Monomers 2-(Furfuryloxy)-2-methyl-4*H*-benzo[1,3,2]dioxasilin.

In zukünftigen Arbeiten können darauf aufbauend eine Vielzahl neuer heteromultifunktionaler Monomere synthetisiert und untersucht werden. Durch Substitution von Furfurylalkohol mit 2-Thiophenmethanol ist beispielsweise ein heterotrifunktionelles Monomer zugänglich, welches zu Phenolharz, Polythienylalkohol und Polymethylsilsesquioxan polymerisiert werden kann. Aufgrund des Schwefels ist eine weitere Analyse der Verteilung der unterschiedlichen organischen Polymere mittels Elektronenmikroskopie möglich. Durch Variation der Reaktivität der organischen Komponenten kann Einfluss auf die Strukturierung und die mögliche Ausbildung von organischen Copolymeren genommen werden.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Potentiale der Zwillingspolymerisation zur Beschichtung verschiedener Substrate und damit zur Synthese maßgeschneiderter oberflächenfunktionalisierter Materialien zu untersuchen. Durch die Verwendung unterschiedlich stabiler Substrate konnten die dabei möglichen verschiedenen Grenzfälle bei der Materialsynthese untersucht und an Beispielen demonstriert werden. Es wurde gezeigt, dass die Strukturierung der Hybridmaterialien meist mit der Strukturierung analog synthetisierter Bulkmaterialien vergleichbar ist und somit durch Zwillingspolymerisation an Oberflächen nanostrukturierte Hybridmaterialsichten erhalten werden können. Dabei stand die Umwandlung der Beschichtung in Kohlenstoff und damit die Synthese und Charakterisierung verschiedener poröser Kohlenstoffe im Fokus. Es wurde untersucht, welchen Einfluss die

Materialcharakteristika der Oberflächen auf die Polymerisation der bekannten Zwillingsmonomere 2,2'-Spirobi[4*H*-1,3,2-benzodioxasilin] (Monomer **1**) und Tetrafurfuryloxysilan (Monomer **2**) haben. Es zeigte sich dabei, dass die DABCO-katalysierte Zwillingspolymerisation von Monomer **1** ein geeignetes Verfahren ist, um Graphit und mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen zu beschichten. Das untersuchte kommerzielle Graphen wies eine so hohe Acidität auf, dass die Zwillingspolymerisation der Monomere **1** und **2** ohne weitere Katalysatoren auf der Substratoberfläche durchgeführt werden konnte. In allen Fällen ließen sich die Hybridmaterialbeschichtungen durch Pyrolyse und Herauslösen des Siliciumdioxids in porösen, amorphen Kohlenstoff umsetzen. Das Substrat blieb während dieses Prozesses unverändert (vgl. Abbildung 93).



Abbildung 93. Schematische Darstellung der Erzeugung einer Beschichtung aus porösem Kohlenstoff durch Zwillingspolymerisation eines Silicium-basierten Monomers auf der Oberfläche eines temperaturstabilen Substrates und anschließender Umwandlung der Hybridmaterialbeschichtung in porösen Kohlenstoff. Das Substrat muss für den Ätzzvorgang gegenüber Flusssäure oder Natronlauge stabil sein.

Die Kohlenstoff/Graphit-Kompositmaterialien wurden für ihren Einsatz in Li-S-Zellen untersucht. Dabei zeigte sich, dass der Schwefel beim Zyklieren vermutlich nicht zugänglich oder nicht kontaktiert ist, weswegen nur sehr geringe spezifische Kapazitäten einiger ausgewählter Proben erhalten wurden. Besser geeignet als Kathodenmaterial in Li-S-Zellen sind poröse Kohlenstoffhohlkugeln. Deren Synthese gelang durch Zwillingspolymerisation auf sulfonierten Polystyrolkugeln und anschließende Umwandlung des Hybridmaterials in porösen Kohlenstoff (vgl. Abbildung 94).

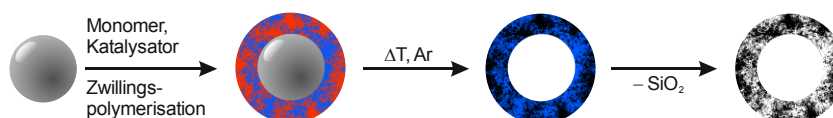


Abbildung 94. Schematische Darstellung der Erzeugung von porösen Kohlenstoffhohlkörpern durch Zwillingspolymerisation auf der Oberfläche eines nicht temperaturstabilen Templates und anschließende Umwandlung der Hybridmaterialbeschichtung in porösen Kohlenstoff.

Die erhaltenen porösen Kohlenstoffhohlkugeln erreichen spezifische Oberflächen von etwa 1400 m² g⁻¹. Im Gegensatz zu Kohlenstoffhohlkugeln, die durch Zwillingspolymerisation auf kommerziell verfügbaren Siliciumdioxidpartikeln erhalten wurden, werden hierbei Kugeln mit einer sehr engen Größenverteilung erhalten. Ein weiterer Vorteil dieses neuen Verfahrens liegt darin, dass das Substrat bereits beim Pyrolysieren entfernt wird. Dies ermöglicht auch die Herstellung von Hohlkugeln, die aus einem anorganischen Oxid/Kohlenstoff-Kompositmaterial bestehen.

Der Einfluss der Beschichtungsdicke auf die Morphologie der erhaltenen Hohlkörper sollte zukünftig genauer untersucht werden. Außerdem können in weiteren Arbeiten Titan-basierte Zwillingsmonomere für die Oberflächenzwillingspolymerisation verwendet werden. Durch anschließende Pyrolyse in inerter Atmosphäre sind so Hohlkugeln aus einem Kohlenstoff/Titan-dioxid-Nanokompositmaterial oder durch Oxidation in Luft nanostrukturierte, poröse Titan-dioxidhohlkugeln leicht zugänglich. Da mit Wasserstoff behandeltes Titandioxid als besonders geeigneter Bestandteil von Kathoden in Li-S-Akkumulatoren beschrieben wurde,^[195] sollten auch diese Materialien auf ihr Potential als Komponente der Kathodenmaterialien in Li-S-Akkumulatoren untersucht werden.

Weiterhin wurde gezeigt, dass verschieden strukturierte, poröse Siliciumdioxidmaterialien durch Oxidation der Hybridmaterialien der Oberflächenzwillingspolymerisation zugänglich sind (Abbildung 95). Nach Zwillingspolymerisation von Monomer **1** auf Graphit konnten das Substrat und die organische Komponente des Hybridmaterials oxidativ entfernt und poröse Siliciumdioxidplättchen erhalten werden.

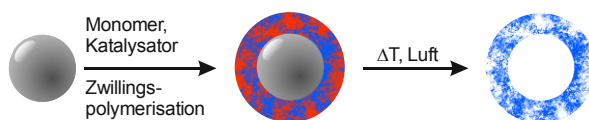


Abbildung 95. Schematische Darstellung der Erzeugung von porösen anorganischen Oxiden durch Zwillingspolymerisation auf der Oberfläche eines nicht oxidationsbeständigen Templates und anschließende Umwandlung der Hybridmaterialbeschichtung in ein poröses Oxid.

Durch Zwillingspolymerisation auf $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Partikeln und Oxidation der erhaltenen Hybridmaterialien konnten die oxidationsbeständigen Substratpartikel mit einer Siliciumdioxidschicht umgeben werden (vgl. Abbildung 96).

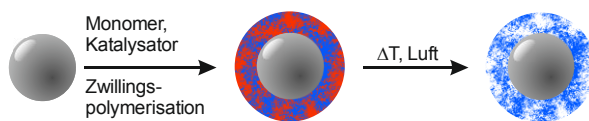


Abbildung 96. Schematische Darstellung der Erzeugung von porösen anorganischen Oxidbeschichtungen durch Zwillingspolymerisation auf der Oberfläche eines oxidationsbeständigen Substrates und anschließende Umwandlung der Hybridmaterialbeschichtung in ein poröses Oxid.

In nachfolgenden Batterietests zeigte sich, dass die Beschichtung das Manganleeching leicht reduziert. Dadurch wurde aber keine Erhöhung der Zyklenstabilität des $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ als Kathodenmaterial in Lithiumionen-Akkumulatoren erreicht.

Metallpartikel konnten ebenfalls mit einer Hybridmaterialsicht durch die Zwillingspolymerisation von Monomer **1** beschichtet werden. Dabei wurde die Oberfläche der Kupfersubstrate mit verschiedenen Aminen funktionalisiert. Diese funktionalisierten Kupferpartikel katalysieren die Zwillingspolymerisation von Monomer **1**. Dadurch konnte die Fällungspolymerisation von

Monomer **1** als Konkurrenzreaktion zur Beschichtung, im Vergleich zur DABCO-katalysierten Polymerisation, zurückgedrängt werden. Die Untersuchung des Einflusses der Beschichtung auf die Oxidationsbeständigkeit der Metalle kann dabei Ziel weiterer Arbeiten sein. Zudem kann untersucht werden, ob sich katalytisch aktive Komponenten in die Beschichtung eines ferromagnetischen Substrates einbringen lassen, wie es für das Einbringen von Silbernanopartikeln in Kohlenstoff- oder Siliciumdioxidmaterialien, erhalten aus Hybridmaterialien der Zwillingspolymerisation, beschrieben wurde.^[196] Auf diesem Weg könnten Katalysatormaterialien zugänglich sein, die mittels Magneten leicht aus den Reaktionsgemischen entfernt werden können. Zudem wird durch die Haftung des Hybridmaterials auf Metallen deutlich, dass die Hybridmaterialien der Zwillingspolymerisation auch Potential für das Verkleben von Metallteilen aufweisen. Die Verbindung von Metallen und Kunststoffen durch Hybridmaterialien der Zwillingspolymerisation ist derzeit Forschungsgegenstand im Rahmen des Bundesexzellenzcluster MERGE.^[197]

Außerdem konnte gezeigt werden, dass auch die simultane Zwillingspolymerisation erfolgreich zur Funktionalisierung von Oberflächen eingesetzt werden kann. Durch simultane Zwillingspolymerisation von Zinn(II)-2,4-dimethoxyphenylmethanolat und **1** werden nach Reduktion zinnhaltige Nanokompositbeschichtungen erhalten, die ähnlich große Zinnnanopartikel in einer Kohlenstoff/Siliciumdioxid-Matrix aufweisen, wie die analog synthetisierten Bulkmaterialien. Es ist demnach möglich, verschiedene Strukturierungseffekte oder Funktionalitäten, die durch die simultane Zwillingspolymerisation erhalten werden können, auf die Oberflächenzwillingspolymerisation zu übertragen, wodurch eine zielgerichtete Beschichtung von Materialien möglich ist.

Aufgrund der geringen Größe der Strukturdomänen und der großen Materialvariabilität besitzt die Mehrlingspolymerisation ein großes Potential in der Synthese maßgeschneiderter Materialien für Batterieanwendungen, wie u.a. am Beispiel der erzeugten porösen Hohlkugeln gezeigt werden konnte.

5 Experimenteller Teil

5.1 Geräte

Die **Flüssig-NMR-Messungen** erfolgten an einem Avance 250 NMR Spektrometer der Firma Bruker bei 25 °C mit einer ^1H -Resonanz von 250.13 MHz, einer ^{29}Si -Resonanz von 49.69 MHz und einer ^{13}C -Resonanz von 62.9 MHz. Die Referenzierung der ^1H - und ^{13}C -Spektren erfolgte intern auf die Signale der verwendeten Lösungsmittel relativ zu SiMe_4 ($\delta = 0$). Für ^{29}Si -Messungen wurde SiMe_4 ($\delta = 0$) als Referenz verwendet.

Die **Festkörper-MAS-NMR-Spektren** wurden an einem Bruker Avance 400 Spektrometer bei 9.4 T aufgenommen. Die Proben wurden in 3.2 mm Zirkoniumoxid Rotoren vermessen, die mit 15 kHz (^{13}C) oder 12 kHz (^{29}Si) gedreht wurden. Alle Spektren wurden bei 25 °C unter Nutzung der Kreuzpolarisation und ^1H -Entkopplung mit einer Wiederholzeit von 6 s gemessen und extern referenziert. Als Referenzsubstanz wurde Tetrakis(trimethylsilyl)silan verwendet (3.55 ppm für ^{13}C , -9.5 ppm für ^{29}Si).

ATR-FTIR-Spektren wurden mit einem BioRad FT-IR 165 aufgenommen. Für die Messungen kam ein Golden Gate Aufsatz der Firma LOT Oriel & Co. KG zum Einsatz, bei dem die pulverförmigen Proben direkt vermessen werden können.

Die Untersuchungen mittels **Raman-Spektroskopie** wurden in der Professur Halbleiterphysik (Prof. Dr. D. R. T. Zahn) an einem LabRam HR800 micro-Raman System mit den Mikroskop Objektiven 10', 50', oder 100' (Olympus) bei Raumtemperatur mit einer Auflösung von 5 cm^{-1} durchgeführt. Dabei wurde eine Laserwellenlänge von 514.7 nm gewählt. Voruntersuchungen wurden mit verschiedenen Laserleistungen durchgeführt, um einen Einfluss des Aufheizens der Probe durch die Laserbestrahlung auf die Position der Raman Signale auszuschließen. Die finalen Spektren wurden mit 0.1 mW Laserleistung und einem stickstoffgekühlten CCD Detektor (Symphony) aufgenommen.

Die **Thermogravimetrischen Analysen** (TGA) wurden an einer TGA 7 von Perkin Elmer durchgeführt. Als Messgase wurden Helium für Messungen unter inerten Bedingungen und synthetische Luft für Messungen unter oxidativen Bedingungen ausgewählt. Der Gasfluss betrug in beiden Fällen 20 mL min^{-1} . Die Heizraten werden bei den jeweiligen Messergebnissen aufgeführt. Die Messung erfolgte in Korundtieglern für die beschichteten Metalle und Platintieglern für alle anderen Proben. Die Messung der Proben **PSSO₃H_Spiro40_CS** und **PSSO₃H_Spiro50_CS** erfolge durch Dr. S. Choudhury Leibniz-Institut für Neue Materialien in Saarbrücken an einer Netzsch Libra TG 209 F1 Apparatur.

Die **DSC-Analysen** wurden mit einer DSC 30 oder einer DSC 1 von Mettler Toledo durchgeführt. Die Proben wurden in 40 μL Aluminiumtieglern unter einem Stickstofffluss von

50 mL min⁻¹ mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹ in dem jeweiligen Temperaturbereich gemessen.

Die **Röntgenpulverdiffraktogramme** (XRPD) wurden mit einem Pulverdiffraktometer STOE-STAD I der Firma Fa. STOE im Arbeitskreis Koordinationschemie (Prof. Dr. M. Mehring) mit Cu-K α Strahlung (40 kV, 40 mA) bei 25 °C aufgenommen.

Die **Röntgenfluoreszenzanalyse** (RFA) wurde an einem MiniPal PW 4025 der Firma Philips durchgeführt. Dabei kam eine Rhodiumanode (Type TFS 5109 Rh) zum Einsatz. Für die Bestimmung des Zinngehaltes wurde eine Kalibrierkurve mit acht Datenpunkten (Regressionsfaktor 0.984) bei 15 kV und 0.040 mA aufgenommen und anschließend die Probe unter denselben Bedingungen gemessen.

Stickstoffsorptionsmessungen wurden an einer Autosorb IQ2 von Quantachrome bei 77 K durchgeführt. Alle Proben wurden vor der Messung für 2 h bei 150 °C im Vakuum ausgegast. Die Auswertung erfolgte nach QSDFT und BET mit dem Programm ASiQwin Version 3.01 der Firma Quantachrome. Für die Auswertung nach BET mikroporöser Kohlenstoffe wird dabei der Druckbereich mithilfe des Micropore BET Assistant angepasst, der auf den Vorschlägen von Rouquerol beruht.^[198] Die Kohlenstoff/Graphit-Komposite wurden an einer Sorptomatic 1990 der Firma Fisons Instruments untersucht, anschließend jedoch analog mit dem Programm ASiQwin Version 3.01 der Firma Quantachrome ausgewertet. Vor der Messung wurden die Proben für 2 h im Vakuum bei 130 °C ausgeheizt.

Die **Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie-Messungen** (XPS) wurden am Leibniz-Institut für Polymerforschung e.V. in Dresden an einem AXIS ULTRA Spektrometer der Firma Kratos Analytical, England durchgeführt. Als Röntgenquelle wurde eine monochromatische Al-K α Röntgenröhre mit einer Aufnahmeleistung von 300 W bei 20 mA eingesetzt. Die kinetische Energie der Photoelektronen wurde mit einer Durchlass-Energie des Halbkugelanalysators von 160 eV für die Übersichtsspektren und 20 eV für die aufgelösten Spektren bestimmt. Die Ladungskompensation erfolgte mit einer Niederenergie-Elektronenquelle (Filament) in Verbindung mit magnetischer Immersionslinse der Extraktions-Elektronenoptik. Die Korrektur der Überkompensation der Aufladung erfolgte durch das Verschieben des C 1s Peaks auf die Bindungsenergie (BE) gesättigter Kohlenwasserstoffe (C_xH_y) mit einer BE von 285.00 eV.

Die **quantitative Elementaranalyse** zur Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehaltes wurde mit einem VARIO EL der Firma Elementar Analysensysteme GmbH Hanau im Arbeitskreis Organische Chemie (Prof. Dr. K. Banert) durchgeführt.

Die **rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen** (REM) und **energiedispersive Röntgenspektroskopie-Untersuchungen** (EDX) wurden im Arbeitskreis Analytik an Festkörperoberflächen (Prof. Dr. M. Hietschold) an einem NanoSEM 200 der FEI Company durchgeführt. Einige Proben wurden vor der Untersuchung mit ca. 20 nm Platin besputtert. Dies ist bei den entsprechenden Abbildungen vermerkt. Die Proben der Zwillingspolymerisation auf PSSO₃H wurden am Leibniz-Institut für Neue Materialien in Saarbrücken an einem NEON40 der Firma Carl Zeiss Microscopy GmbH gemessen.

Die **Großwinkeldunkelfeld-Rastertransmissionselektronenmikroskopie-** (HAADF-STEM) und **Feldemissions-Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen** (FEG-TEM) wurden an einem Technai F-20 der Fa. FEI mit HAADF-STEM- und EDXS-Detektor bei der BASF SE in der Abteilung Polymer Physics unter Leitung von Dr. G. Cox und Dr. P. Müller aufgenommen. Zur Präparation wurden die Partikel in ein Epoxidharz eingebettet und anschließend mittels Mikrotom Ultradünnschnitte hergestellt, die auf Wasser abflottiert wurden. Für die FEG-TEM-Untersuchungen wurden die Proben in Ethanol dispergiert und mit einem TEM-Grid aufgenommen.

Die **Großwinkeldunkelfeld-Rastertransmissionselektronenmikroskopie-Untersuchungen** (HAADF-STEM) der Hybridmaterialien der Mehrlingspolymerisation von Monomer **3** wurden an einem JEOL JEM-2100F UHR mit einer Schottky-Kathode und einer Beschleunigungsspannung von 200 kV mit einem HAADF-Detektor durchgeführt. Für die Präparation wurden 1 mm dicke Scheiben der Hybridmaterialien mit einer Fadensäge geschnitten und diese anschließend auf eine Dicke von 100 µm geschliffen. Diese geschliffenen Scheiben wurden mit Epoxidharz zwischen zwei Silicium-Waver geklebt und bei 100 °C ausgehärtet. Anschließend wurden die Proben auf eine Kupferöse geklebt und auf eine Dicke von 10 µm geschliffen. Zuletzt wurden die Proben mit einem „*precision ion polishing system*“ mit Argonionen (1–3 keV) bis zur Durchstrahlbarkeit ausgedünnt.

5.2 Chemikalien

Die Lösungsmittel *n*-Hexan, Toluol und Tetrahydrofuran wurden über Natrium und Dichlormethan über CaH₂ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden vor der Verwendung frisch destilliert und unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

Diisopropylnaphthalin (BASF SE) und CDCl₃ (99.8 %, Deutero) wurden über Molsieb 4Å getrocknet und unter Argonatmosphäre aufbewahrt. Triethylamin wurde über KOH unter Rückfluss erhitzt und abdestilliert. Das Destillat wird über CaH₂ refluxiert, abdestilliert und unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

Furfurylalkohol (98 %, Acros) wurde vor der Verwendung destilliert.

Trichlormethylsilan (99 %, Merck), Flusssäure (38%–40 %, Merck), Salicylalkohol (2-Hydroxybenzylalkohol, 99 %, ABCR), 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan (DABCO, 98 %, Sigma Aldrich), 1,8-Diazabicycloundec-7-en (DBU, 99 %, fluorochem), 1-Methylpiperazin (MPIP, 99+ %, Acros), Pyrrolidin (Py, 99+ %, Acros), Trifluoressigsäure (TFA, 99 %, Alfa Aesar), Methansulfonsäure (MSA, 99 %, Aldrich), Tetra-*n*-butyl-ammoniumfluorid (1 M Lösung in Tetrahydrofuran, ABCR), Tetramethylorthosilicat (TMOS, 98 %, ABCR), Tetraethylorthosilicat (TEOS, 99 %, ABCR), Schwefel (99 %, Grüssing), KOH (Chemikalienausgabe TU Chemnitz, ohne weitere Angabe), CaOH₂ (95 %, Grüssing), NaOH (Chemikalienausgabe TU Chemnitz, ohne weitere Angabe) und 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (HMDS, 98 % Carl Roth) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Als Substrate kamen zum Einsatz: Graphit KS4 (BASF SE), ARM003 MWCNTs (Arry), Graphen („6–8 nm, 99.5 %“ der Firma io-li-tec), Kupferpulver (Alfa Aesar 625 mesh, APS 2–3.5 micron, 99 %), Eisenpulver (ABCR, 99.9 % 1–9 micron) Nickelpulver (ABCR, 99.9 %), LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (SDG-352-1, BASF SE).

5.3 Monomersynthesen

5.3.1 Synthese von 2,2'-Spirobi[4*H*-1,3,2-benzodioxasilin]

Die Synthese von 2,2'-Spirobi[4*H*-1,3,2-benzodioxasilin] (Monomer **1**) erfolgte in einer modifizierten Literaturvorschrift.^[12] In einem 1 L-Zweihalskolben, an den eine Destillationsbrücke angeschlossen ist, werden 120.18 g (0.968 mol) Salicylalkohol eingewogen und in 600 mL trockenem Toluol bei 88 °C gelöst. Nachfolgend werden 17.5 mL (18.03 g, 0.338 mol) Tetramethoxysilan, 330 µL Tetra-*n*-butyl-ammoniumfluorid Lösung (1M in Tetrahydrofuran) und weitere 50 mL (51.50 g, 0.118 mol) Tetramethoxysilan zugegeben. Nach 1 h bei 88 °C wird langsam der Druck reduziert und das Methanol-Toluol-Azeotrop über mehrere Stunden langsam abdestilliert. Nachdem etwa die errechnete Menge Destillat übergangen ist und die Kopftemperatur über die Siedetemperatur des Azeotrops steigt, wird nur noch Toluol abdestilliert und die Reaktion ist beendet. Das verbleibende Reaktionsgemisch wird am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand in trockenem *n*-Hexan aufgeköcht. Nach Erkalten (am besten mit Beginn der Kristallisation) wird die Hexanphase von dem zähen Rückstand abdekantiert. Dieser Vorgang wird bis zur Reinheit des Monomers wiederholt, das *n*-Hexan entfernt und 2,2'-Spirobi[4*H*-1,3,2-benzodioxasilin] als farblose Kristalle erhalten.

M = 272.33 g mol⁻¹, Ausbeute 79.53 g (0.292 mol, 64.5 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 79 °C. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 7.27–7.20 (m, 2H, Aryl-H), 7.05–6.96 (m, 6H, Aryl-H), 5.27–5.25 (dd, 4H, SiOCH₂-), ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 152.5 (Aryl-C-O), 129.1, 125.7, 125.2, 122.3, 119.3, (Aryl-C) 66.3 (SiOCH₂-).

5.3.2 Synthese von Tetrafurfuryloxysilan

Tetrafurfuryloxysilan (Monomer **2**) wurde wie beschrieben synthetisiert^[10]:

Zu einer Mischung aus 35.3 mL (39.89 g, 0.41 mol) frisch destilliertem Furfurylalkohol und 22.5 mL (21.15 g, 0.10 mol) Tetraethoxysilan werden in einem 100 mL Zweihalskolben, der an eine Destillationsbrücke angeschlossen ist, 0.35 g Kaliumhydroxid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 3 h auf 80 °C bei 65 mbar erhitzt. Anschließend wird der Druck auf 6 mbar zur Entfernung unumgesetzter Edukte und Nebenprodukte reduziert. Das Produkt wird durch Destillation im Vakuum bei 0.15 mbar und etwa 220 °C als orangefarbene Flüssigkeit erhalten, die nach Abkühlen auf Raumtemperatur auskristallisiert.

M = 416.45 g mol⁻¹, Ausbeute 20.30 g (0.05 mol, 50 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 37 °C. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 7.38 (m, 4H, Furan-H), 6.33–6.96 (8H, Furan-H), 4.69 (s, 8H, SiOCH₂-), ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 152.9, 142.5, 110.3, 108.3, 122.3, 57.9 (SiOCH₂-).

5.3.3 Synthese von 2-Chloro-2-methyl-4H-benzo[1,3,2]dioxasilin

Für die Synthese von 2-Chloro-2-methyl-4H-benzo[1,3,2]dioxasilin wird eine Lösung von 15.5 mL (20.00 g, 0.132 mol) Trichlormethylsilan und 40 mL (29.20 g, 0.289 mol) getrocknetem Triethylamin in 250 mL trockenem THF, unter Argonatmosphäre mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter werden unter Rühren langsam 15.00 g (0.121 mol) Salicylalkohol, gelöst in 100 mL trockenem THF zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird das Eisbad entfernt und das Reaktionsgemisch für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das gebildete Triethylammoniumchlorid wird mit einer Schutzgasfritte unter Vakuum abfiltriert, das Filtrat im Vakuum eingeeengt, bei 0.2 mbar und 80 °C Kopftemperatur destilliert und das Produkt als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute 13.16 g (54 % der Theorie)

Siedepunkt: 80 °C (0.2 mbar). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 7.28–7.16 (m, 1H, Aryl-H), 7.05–6.90 (m, 3H, Aryl-H), 5.30–4.90 (2d, ²J=14.1 Hz, 2H, SiOCH₂-), 0.72 (s, 3H, -SiCH₃). ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 151.6 (Aryl-C-O), 129.2, 126.1, 125.5, 122.2, 119.5, (Aryl-C) 64.6 (SiOCH₂-), -0.6 (-SiCH₃). ²⁹Si-NMR (50 MHz, CDCl₃) δ [ppm] -20.3.

5.3.4 Synthese von 2-(Furfuryloxy)-2-methyl-4H-benzo[1,3,2]dioxasilin

Für die Synthese von 2-(Furfuryloxy)-2-methyl-4H-benzo[1,3,2]dioxasilin (Monomer **3**) werden 18.6 mL (0.133 mol) trockenes Triethylamin und 20.7 g (0.103 mol) frisch synthetisiertes 2-Chloro-2-methyl-4H-benzo[1,3,2]dioxasilin in 250 mL trockenem Toluol unter Argonatmosphäre vorgelegt. Das Gemisch wird mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter

werden langsam 11.6 mL (0.134 mol) Furfurylalkohol, gelöst in 100 mL trockenem Toluol, zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird das Eisbad entfernt und das Reaktionsgemisch für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das gebildete Triethylammoniumchlorid über eine Schutzgasfritte abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt und unumgesetzter Furfurylalkohol abdestilliert, bevor Monomer **3** als klare Flüssigkeit bei 0.2 mbar und 101 °C destilliert wird.

Ausbeute: 21.51 g (79.6 % der Theorie)

Siedepunkt: 101 °C (0.2 mbar). **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 7.37 (s, 1H, Furan-H), 7.26–7.16 (m, 1H, Aryl-H), 7.04–6.88 (m, 3H, Aryl-H), 6.34–6.19 (m, 2H, Furan-H), 5.07–4.91 (2d, ²J=14.1 Hz, 2H, SiOCH₂-Aryl) 4.8 (s, 2H, SiOCH₂-Furan), 0.35 (s, 3H, -SiCH₃). **¹³C-NMR** (63 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 152.9, 152.7, 142.8, 129.1, 126.6, 126.1, 121.5, 119.3, 110.4, 108.5, 64.9 (SiOCH₂-aryl), 57.7 (SiOCH₂-furan), -6.3 (-SiCH₃). **²⁹Si-NMR** (50 MHz, CDCl₃) δ [ppm] -0.2. **IR** (ATR) Wellenzahl [cm⁻¹] 2927 (w) 2865 (w) 2361 (w) 2336 (w) 1607(w) 1582 (w) 1503 (w) 1486 (m) 1459 (m) 1370 (w) 1275 (m) 1267 (m) 1254 (m) 1227 (m) 1198 (m) 1150 (m) 1107 (m) 1053 (s) 1030 (s) 1015 (m) 999 (m) 914 (s) 886 (m) 862 (m) 824 (m) 781 (m) 762 (s) 743 (s) 718 (m) 668 (m) 629 (m) 598 (m) 559 (m) 430 (m).

Elementaranalyse: (gefunden) C, 59.40; H, 5.52 (berechnet) C, 59.52; H 5.38.

5.4 Hybridmaterialsynthesen

5.4.1 Mehrlingspolymerisation in Substanz

Für die Polymerisation in Substanz wird das Monomer in einem PTFE Reaktionsgefäß auf die gewählte Polymerisationstemperatur erhitzt und bei Bedarf ein Katalysator zugegeben. Nach der jeweiligen Polymerisationsdauer wird das erhaltene Hybridmaterial nach Abkühlen auf Raumtemperatur zerkleinert und weiter umgesetzt oder analysiert.

5.4.2 Zwillingspolymerisation auf Graphit

In einem silanisierten Zweihalskolben werden Graphit und DABCO (0.045 g DABCO pro Gramm Graphit) zusammen mit dem jeweiligen Anteil an Monomer **1** eingewogen. Im Argon-gegenstrom wird getrocknetes Diisopropylnaphthalin als Lösungsmittel zugegeben, unter starkem Rühren auf 160 °C erhitzt und für drei Stunden bei 160 °C temperiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Feststoff abzentrifugiert, dreimal mit Toluol gewaschen und bei 110 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

5.4.3 Zwillingspolymerisation auf MWCNTs

Für die Polymerisation von 2,2'-Spirobi[4H-1,3,2-benzodioxasilin] auf MWCNTs (ARM003 MWCNTs der Firma Aray) wird zunächst mittels Ultraschallstab eine 0.1 m%ige Suspension

der Nanoröhrchen in Diisoproylnaphthalin erzeugt. Die Behandlung erfolgte mit einem Sonifier W-450 D der Firma Branson Digital Sonifier gepulst mit 40 % Amplitude für 20 min in einer Sequenz von 30 s Ultraschallbehandlung und 30 s Pause. Die Suspension wird anschließend unter Argonstrom in einen silanisierten Zweihalskolben gegeben, in dem die jeweiligen Massen an Monomer und DABCO vorgelegt wurden. Das Reaktionsgemisch wird unter starkem Rühren auf 160 °C erhitzt und für 6 h bei 160 °C gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Hybridmaterial abzentrifugiert, dreimal mit Toluol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 110 °C getrocknet.

5.4.4 Zwillingspolymerisation auf Graphen

Für die oberflächeninduzierte Polymerisation auf Graphen wurde zunächst eine 1 m%ige Suspension des kommerziellen Graphens („6–8 nm, 99.5 %“ der Firma io·li·tec) in Diisoproylnaphthalin erzeugt. Dazu wurde eine Behandlung für 20 Minuten mit dem Ultraschallstab W-450 D der Firma Branson Digital Sonifier (40 % Amplitude, 30 s Ultraschallpuls, 30 s Pause) gewählt. Die Suspension wurde dann unter Argonstrom in einen silanisierten Zweihalskolben zu der jeweils eingewogenen Monomermenge gegeben, auf die gewählte Polymerisationstemperatur erhitzt und für 6 h temperiert. Die oberflächeninduzierte Zwillingspolymerisation von 2,2'-Spirobi[4*H*-1,3,2-benzodioxasilin] wurde bei 150 °C durchgeführt, während Tetrafurfuryloxysilan bei 200 °C polymerisiert wurde. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Hybridmaterialien abzentrifugiert, dreimal mit Toluol gewaschen und bei 110 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

5.4.5 Zwillingspolymerisation auf Polystyrol

Für die Polymerisation werden 0.5 g der sulfonierten Polystyrolpartikel in 100 mL getrocknetem *n*-Hexan dispergiert. Dafür wird der Kolben mit *n*-Hexan und den Partikeln für 10 min in ein Ultraschallbad gehängt. Anschließend wird die gewünschte Menge 2,2'-Spirobi[4*H*-1,3,2-benzodioxasilin], gelöst in 15 mL *n*-Hexan, unter Rühren zur Suspension gespritzt, wobei ein sofortiger Farbumschlag von farblos nach rosa auftritt. Die Suspension wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor die Partikel abzentrifugiert und zweimal mit trockenem *n*-Hexan gewaschen werden. Die erhaltenen Hybridmaterialien werden bei 30 °C bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Die Polystyrolpartikel wurden durch Dr. Soumyadip Choudhury am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. nach folgender Vorschrift synthetisiert, sulfoniert und zur Beschichtung bereitgestellt:

In einer typischen tensidfreien Emulsionspolymerisation werden 9.5 g (0.091 mol) Styrol, 0.5 g (0.002 mol) Acetoacetoxyethylmethacrylat und 85 g Wasser in einen doppelwandigen

Glasreaktor mit Rückflusskühler, Temperaturfühler, mechanischem Rührer und Intertgas-einlass gegeben. Danach wird für 30 min Stickstoff durch das Reaktionsmedium geleitet, die Temperatur auf 70 °C erhöht und eine wässrige Lösung von 0.15 g Natriumpersulfat in 5 g Wasser zugegeben. Die Reaktion wird für 24 h bei 70 °C durchgeführt und die Polystyrolpartikel als 10 m%ige Dispersion erhalten.

Für die Sulfonierung wird die Dispersion durch einen 0.2 µm PTFE-Filter filtriert, mit deionisiertem Wasser gewaschen und über Nacht bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Die aggregierten Partikel werden im Mörser leicht zerstoßen und für 2 h mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Anschließend werden die Partikel erneut mehrfach durch einen 0.2 µm PTFE-Filter filtriert und mit viel deionisiertem Wasser gewaschen, bis ein pH-Wert der Waschlösung von 7 erreicht wird. Zuletzt werden die sulfonierten Polystyrolpartikel im Vakuum bei 80 °C für 12 h getrocknet.

5.4.6 DABCO-katalysierte Zwillingspolymerisation auf Metallen und $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

In einem silanisierten Zweihalskolben werden das jeweilige Metall und DABCO (0.05 g DABCO pro Gramm Metall) zusammen mit dem jeweiligen Anteil an Monomer **1** eingewogen. Anschließend wird unter Argon getrocknetes Diisoproylnaphthalin als Lösungsmittel zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter starkem Rühren auf 160 °C erhitzt und für 6 h bei 160 °C temperiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Hybridmaterial abzentrifugiert, dreimal mit Toluol gewaschen und bei 110 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

5.4.7 Modifizierung der Metallpartikel

Die Metalle werden in einem Einhalskolben eingewogen, pro Gramm Metall 1 mL des jeweiligen Amins zugegeben und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Amin bei Normaldruck abdestilliert und die erhaltenen Metalle im Vakuum getrocknet.

5.4.8 Oberflächeninduzierte Zwillingspolymerisation auf Metallen

Für die oberflächeninduzierte Zwillingspolymerisation von Monomer **1** auf den funktionalisierten Metallpartikel werden diese zusammen mit dem Monomer in einem silanisierten Zweihalskolben vorgelegt. Anschließend wird unter Argonstrom getrocknetes Diisoproylnaphthalin als Lösungsmittel zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren auf 160 °C erhitzt und 6 h bei 160 °C temperiert. Anschließend wird das Hybridmaterial bei Raumtemperatur abzentrifugiert, dreimal mit Toluol gewaschen und bei 110 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

5.4.9 Fällungspolymerisation

Für die säurekatalysierte Fällungspolymerisation werden 3 g Monomer in 50 mL getrocknetem Dichlormethan gelöst. Anschließend werden 10 mol% Methansulfonsäure zugegeben. Dabei erfolgt ein Farbumschlag (für die Polymerisation von Monomer **1** nach rosa; für die Polymerisation von Monomer **2** nach schwarz) und es kommt zur Partikelbildung. Die gebildeten Partikel werden abzentrifugiert, dreimal mit Dichlormethan gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5.5 Carbonisieren der Hybridmaterialien

Das Hybridmaterial wird in ein Platinschiffchen eingewogen und in einem Quarzgefäß in den Muffelofen gegeben. Das Quarzgefäß wird für 30 min mit Argon (80 mL min^{-1}) gespült, bevor es unter konstantem Argonfluss mit 4.3 K min^{-1} auf 800 °C erhitzt, anschließend für 3 h bei 800 °C pyrolysiert und dann abgekühlt wird.

5.6 Entfernen des Siliciumdioxids der Kompositmaterialien

5.6.1 Entfernen des Siliciumdioxids durch Flusssäure

Das Kohlenstoff/Siliciumdioxid-Kompositmaterial wird in ein Polypropylengefäß eingewogen und aus Sicherheitsgründen über einer Schüssel mit Calciumhydroxidlösung, die mit Phenolphthalein eingefärbt wurde, eingespannt. Das Kompositmaterial wird mit 40 %iger Flusssäure versetzt und für 72 h stehen gelassen. Anschließend wird das Kohlenstoffmaterial abfiltriert und gründlich mit deionisiertem Wasser und Ethanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 110 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5.6.2 Entfernen des Siliciumdioxids durch Natronlauge

Um das Siliciumdioxid aus dem Kompositmaterial ohne Flusssäure zu entfernen, werden 200 mg carbonisierte Probe drei Stunden in 60 mL 5 M Natronlauge unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Kohlenstoffmaterial abzentrifugiert und dreimal mit heißem, sowie dreimal mit kaltem deionisierten Wasser gewaschen. Die Proben werden anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 110 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5.7 Reduzieren der Hybridmaterialien

Für die Reduktion werden die Hybridmaterialien gewogen und in ein Quarzglasrohr überführt. Dieses wird in einen Rohrofen der Firma CARBOLITE platziert. Es wird mit einem Gasstrom von 30 L h^{-1} mit einem Gemisch aus 95 % Argon und 5 % Wasserstoff gespült, anschließend mit 5 K min^{-1} auf $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt und 4 h unter konstantem Gasfluss bei $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ temperiert.

5.8 Oxidieren der Hybridmaterialien

Das Hybridmaterial wird in ein Platinschiffchen eingewogen und anschließend in einem Quarzgefäß unter Luftstrom (80 mL min^{-1}) in einem Muffelofen mit einer Heizrate von 4.3 K min^{-1} auf $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt und für drei Stunden bei konstantem Gasfluss bei $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ oxidiert.

5.9 Verschmelzen der porösen Kohlenstoffe mit Schwefel

In einem 25 mL Einhalskolben werden Schwefel und Kohlenstoff in dem gewünschten Verhältnis eingewogen, auf $159 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt und 3 h bei $159 \text{ }^{\circ}\text{C}$ temperiert.

Die so erhaltenen C–S-Komposite werden in eine Glasampulle überführt, die unter Vakuum verschmolzen wird. Die Ampulle wird in einem verschließbaren Stahlrohr in einen Muffelofen gelegt. Anschließend wird mit einer Heizrate von 7.9 K min^{-1} auf die gewünschte Temperatur erhitzt und die Probe 3 h temperiert.

5.10 Herstellung der Kathoden für Lithium-Schwefel-Akkumulatoren

Die Herstellung der Kathoden und deren elektrochemische Charakterisierung erfolgte durch Dr. S. Choudhury am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. sowie am Leibniz-Institut für Neue Materialien in Saarbrücken. Dabei wurden die in Kapitel 3.3.4 beschriebenen C–S-Komposite eingesetzt.

Für die in Kapitel 3.7.3 beschriebenen Kohlenstoffhohlkugeln erfolgte zunächst die Synthese der C–S-Komposite nach folgender Vorschrift:

Die Kohlenstoffhohlkugeln werden mit Schwefel in einem Mörser und anschließend in einer Kugelmühle vermischt. Danach wird das Gemisch für 5 h auf $155 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt, um eine gleichmäßige Bedeckung der Oberfläche zu erhalten.

In beiden Fällen werden die C–S-Komposite mit dem Leitruf Timcal Super P65 und Polyvinylidenfluorid in *N*-Methyl-2-pyrrolidon vermischt, bis eine homogene Suspension erhalten wird. Diese wird auf einen Nickel-Stromabnehmer aufgetragen und bei 60 °C über Nacht im Vakuum getrocknet. Die elektrochemischen Zellen werden aus der C–S-Kathode mit Lithium als Anode, einer porösen Polypropylenmembran und 1 M Lithiumbis(trifluormethansulfonat)imid (LiTFSI) in einem Gemisch aus 1,2-Dimethoxyethan (DME) und 1,3-Dioxolan als Elektrolyten hergestellt.

Die Leistung der Kathode wird mittels Cyclovoltammetrie und mit galvanostatischen Lade-Entlade-Messungen untersucht. Die Cyclovoltammetrie-Messungen wurden mit einem Ivium-nStat potentiostat/galvanostat bei einer Scanrate von 0.1 mV s⁻¹ und die galvanostatischen Lade-Entlade-Messungen mit einem MTI-BTSM8 battery analyzer in einem Spannungsfenster von 1 V–3 V und 1.8 V–2.6 V mit Raten von 0.2 C für den Lade- und 0.1 C für den Entladevorgang durchgeführt.

5.11 Herstellung der Anode für Lithiumionen-Akkumulatoren

Die Herstellung der Elektrode erfolgte bei der BASF SE in Ludwigshafen unter Anleitung von Dr. H. Wolf. Es werden 87 m% **DABCO-Gr_Spiro50_Sn_red** mit 6 m% Leitruf (Timcal Super P Li) und 7 m% Binder (Polyvinylidenfluorid KYNAR FLEX® 2801) in *n*-Ethyl-2-pyrrolidon (125 m% Feststoff) gemischt und für 16 h gerührt. Anschließend wird das Gemisch auf ein Kupferblech (99.9 % Reinheit) aufgetragen und bei 120 °C getrocknet. Danach wird die Elektrode kalandriert (linearer Druck 9 N mm⁻¹), in eine Argonatmosphäre überführt und über Nacht bei 120 °C und 5 mbar Druck getrocknet. Es werden runde Elektroden (20 mm) ausgestanzt. Als Gegenelektrode wird eine Lithiumfolie verwendet und als Elektrolyt kommt ein Gemisch aus Ethylencarbonat und Ethylmethylcarbonat (Verhältnis 1:1) mit 1 M LiPF₆-Lösung zum Einsatz.

Die Zellen wurden an einem Maccor Series 4000 Batteriezyklisierer bei einem Strom von 30 mA pro Gramm des Aktivmaterials zwischen 10 mV und 3 V gegen Li/Li⁺ zyklisiert.

5.12 Herstellung der Kathoden für Lithiumionen-Akkumulatoren

Die Herstellung der Elektrode erfolgte ebenfalls bei der BASF SE in Ludwigshafen unter Anleitung von Dr. C. Erk und Dr. H. Wolf nach derselben allgemeinen Vorschrift für alle LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄-Proben. Es werden zunächst 2.64 g einer Lösung von Polyvinylidenfluorid-Binder in *n*-Ethyl-2-pyrrolidon (7.5 m%) mit 2.54 g *n*-Ethyl-2-pyrrolidon, 0.16 g Graphit (KS4, Timcal) und 0.12 g Leitruf (Timcal Super P Li) in einem Kunststoff-Einweg-Behälter

zusammengebeben und dreimal 3 min bei 2000 rpm in einem Zentrifugalmischer des Typs Thinky ARE250 gemischt. Nach jedem Durchlauf wird die Mischung auf Homogenität überprüft. Anschließend werden 3.85 g des Aktivmaterials zugegeben und erneut dreimal für 3 min gemischt.

Die so erhaltene Paste wird auf eine Aluminiumfolie (30 µm, Fa. AluJet) aufgerakelt (Rakel mit Spaltbreite 350 µm der Firma MTV, Erichsen-Rakeltisches) und im Vakuumtrockenschrank bei 120 °C und 200 mbar Stickstoff über Nacht getrocknet. Nach dem Trocknen wird die Probe mit einem Sumet-Laborkalander auf eine Dicke von 67 µm verdichtet (linearer Druck 18 N mm⁻¹, erreichte Dichte 2.2 g cm⁻³). Die Elektrode besteht somit aus etwa 88 % Aktivmaterial, jeweils 3 % Ruß und Graphit sowie 6 % Binder. Für den Bau der Testzellen werden kreisförmige Elektroden (Durchmesser 18 mm) ausgestanzt, in Argonatmosphäre überführt und über Nacht bei 120 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Zelltestung erfolgte in kleinen, in der BASF konzipierten Testzellen des Typs „Coincell“, die in einer Glovebox zusammengesetzt werden. Als Separator kommt eine Whatman-Glasfasermembran (Typ GF/D) zum Einsatz und als Elektrolyt werden 250 µL eines Gemischs aus Ethylencarbonat und Ethylmethylcarbonat (Verhältnis 3:7, LP57 von BASF SE) mit 1 M LiPF₆ verwendet. Als Anode werden in Halbzellen Lithiumfolien und in Vollzellen Graphitelektroden mit angepasster Beladung eingesetzt.

Die Zellen wurden an einem Maccor Batteriezyklisierer bei 25 °C zyklisiert. Der Halbzelltest erfolgt in einem Spannungsfenster von 3.3–4.9 V. Dabei wird zunächst zweimal mit einer C-Rate von 0.1C ge- und entladen, anschließend zehnmal mit 0.5C ge- und entladen, dreimal mit 1C und dreimal mit 4C und 10C entladen, wobei der Ladestrom von 1C in den beiden letzten Fällen beibehalten wird. Zuletzt wird 50-mal mit 1C ge- und entladen. Diese Sequenz mit alternierenden C-Raten im Entladeschritt, gefolgt von 50 Zyklen mit 1C, wird abschließend mehrmals wiederholt. Der Vollzelltest erfolgt in einem Spannungsfenster von 3.3–4.8 V. Dabei wird zunächst zweimal mit einer C-Rate von 0.1C ge- und entladen. Im Anschluss erfolgt zehnmal Laden und Entladen mit 0.5C sowie jeweils dreimal Entladen mit 1C, 2C, 4C und 5C, wobei ein Ladestrom von 0.5C beibehalten wird. Danach erfolgt 50-mal Laden und Entladen mit 1C und wiederum die Wiederholung dieser Sequenz.

6 Anhang

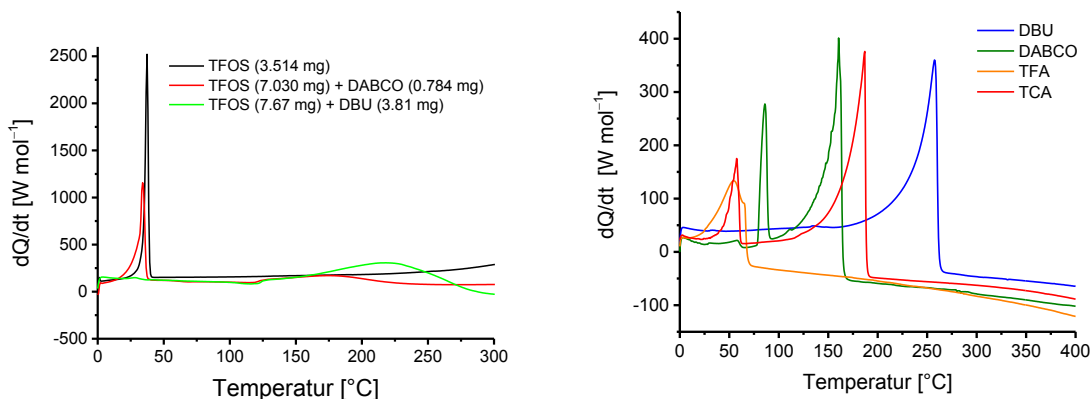


Abbildung A 1. Thermogramme der DSC-Untersuchungen des Monomers **2** allein sowie in Gegenwart der Basen DABCO und DBU (links) sowie Thermogramme der DSC-Untersuchungen der verwendeten Katalysatoren (rechts). Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[123], Copyright 2016, The Royal Society of Chemistry.

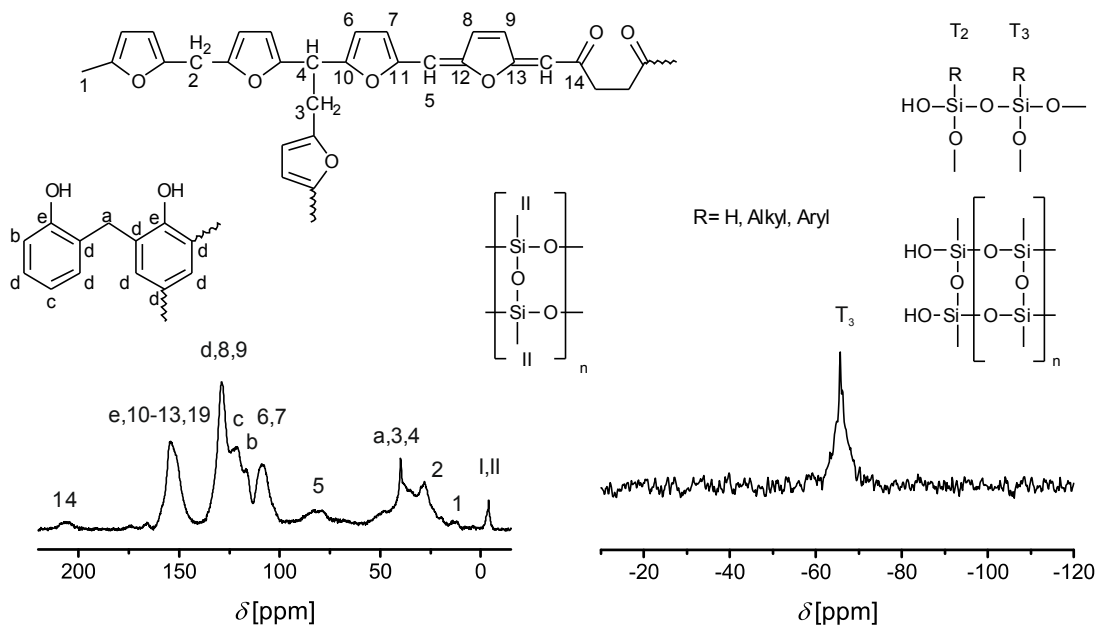


Abbildung A 2. ¹³C-{¹H}-CP-MAS-NMR-Spektrum (links) und ²⁹Si-{¹H}-CP-MAS-NMR-Spektrum (rechts) des Filtrats der Behandlung des in Dichlormethan suspendierten Hybridmaterials **DBU-DM1** mit Methansulfonsäure.^[125–128]

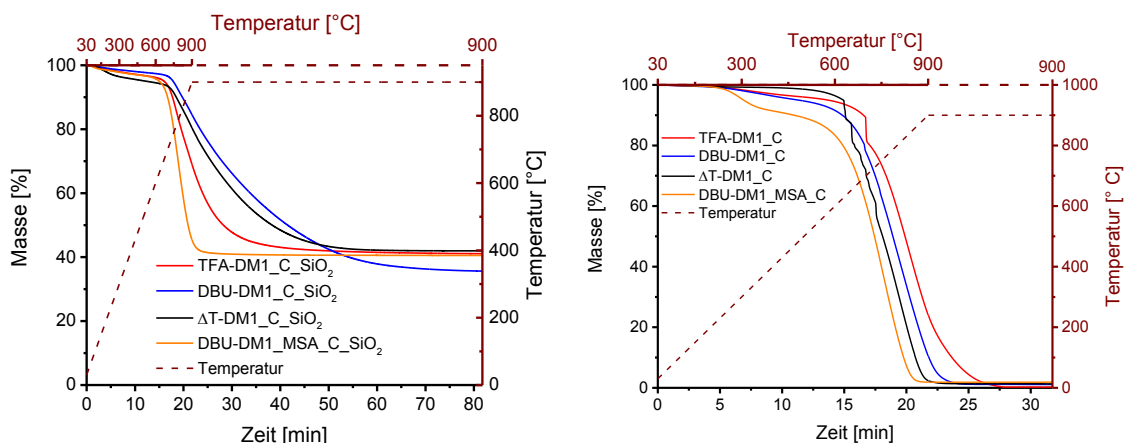


Abbildung A 3. Thermogravimetrische Analyse der Kohlenstoff/Siliciumdioxid-Komposite (links) und Kohlenstoffmaterialien (rechts), erhalten durch Pyrolyse der Hybridmaterialien der Mehrlingspolymerisation und Herauslösend des Siliciumdioxids, unter Luft zur Bestimmung des Restgehaltes an Siliciumdioxid (Aufheizen auf 900 °C mit 40 K min⁻¹, 10 bzw. 60 min Haltezeit, Luftstrom 20 mL min⁻¹). Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[123], Copyright 2016, The Royal Society of Chemistry.

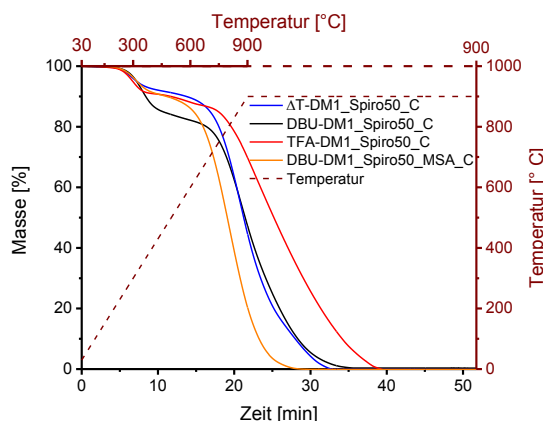


Abbildung A 4. Thermogravimetrische Analyse der Kohlenstoffmaterialien, erhalten durch Carbonisieren und HF-Behandlung der Hybridmaterialien aus der simultanen Mehrlingspolymerisation, unter Luft zur Bestimmung des Restgehaltes an Siliciumdioxid (Aufheizen auf 900 °C mit 40 K min⁻¹, 30 min Haltezeit, Luftstrom 20 mL min⁻¹).

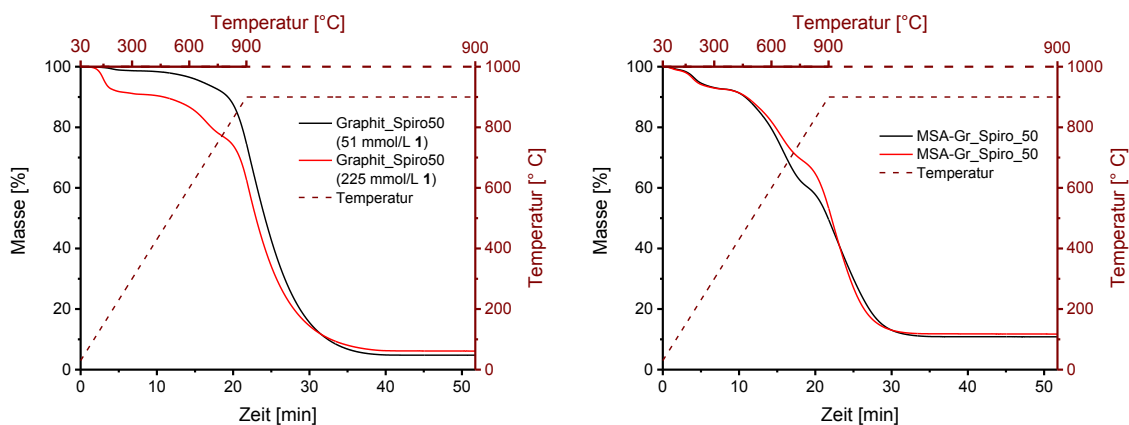


Abbildung A 5. Thermogravimetrische Analyse der Hybridmaterialien, erhalten durch thermisch induzierte Zwillingspolymerisation verschieden konzentrierter Monomerlösungen (links) und durch MSA-katalysierte Zwillingspolymerisation (rechts) in Gegenwart von Graphit, unter Luft zur Bestimmung des Siliciumdioxidanteils des Hybridmaterials (Aufheizen auf 900 °C mit 40 K min⁻¹, 30 min Haltezeit, Luftstrom 20 mL min⁻¹).

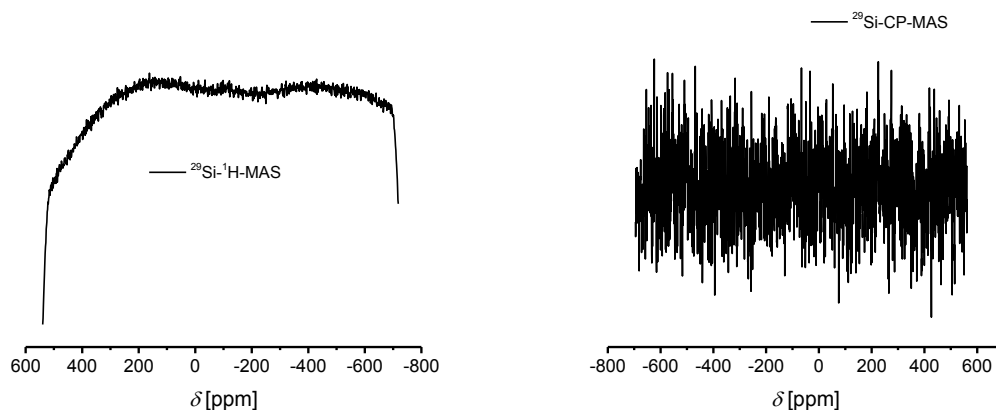


Abbildung A 6. ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren des Hybridmaterials erhalten durch DABCO-katalysierte Zwillingspolymerisation von 50 m% Monomer **1** auf Graphit.

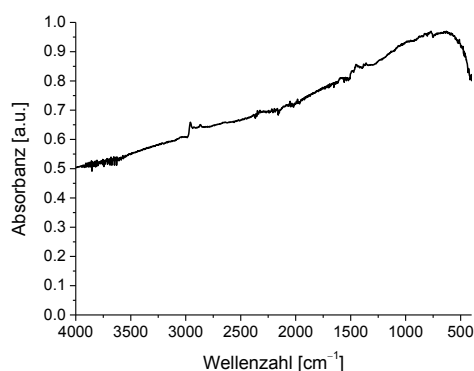


Abbildung A 7. ATR-FTIR Spektrum des Hybridmaterials erhalten durch DABCO-katalysierte Zwillingspolymerisation von 50 m% Monomer **1** auf Graphit.

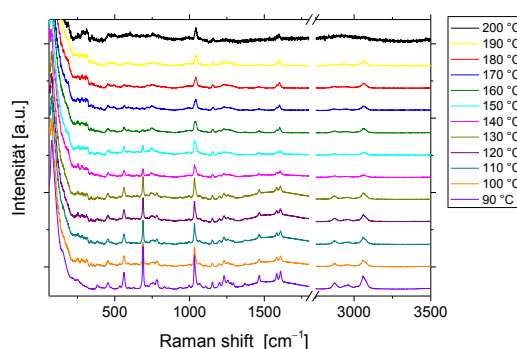


Abbildung A 8. *In-situ* Raman-spektroskopische Verfolgung der thermisch induzierten Polymerisation von Monomer **1**.

Die Messungen zeigen nach dem Schmelzen des Monomers bereits eine leichte Verschiebung und eine deutlich geringere Intensität der Signale. Durch Erhitzen ist eine weitere Schwächung der Intensität zu beobachten. Abbildung A 8 zeigt die Raman-Spektren beim Erhitzen der Monomerschmelze. Neben der allgemeinen Abnahme der Signalintensität ist festzustellen, dass die Schwingungen bei 689 und 783 cm^{-1} ab ca. 140 °C in ihrer Intensität (relativ zu

anderen) schneller abnehmen. Diese Temperatur liegt leicht über der Temperatur bei der in DSC Untersuchungen erste exotherme Reaktionen festgestellt werden können. Die Schwingungen bei 692 und 794 cm^{-1} sind Ringschwingungen des -C-C-C-O-Si-O-Ringes. Daraus kann auf eine Öffnung des Heteroringes zu Beginn der Polymerisation geschlossen werden. Beginnend bei ebenfalls 140 °C nimmt die Intensität der Schwingung bei 1032 cm^{-1} ab, während bei 1039 cm^{-1} eine Schwingung hinzukommt. Dies ist vermutlich auf die Änderung des Substitutionsmusters am aromatischen Ringsystem zurückzuführen. In dem gleichen Temperaturbereich beginnen die zwei Peaks bei 1581 und 1607 cm^{-1} der aromatischen C=C Streckschwingungen zu einem Peak bei 1600 cm^{-1} zu kombinieren. Diese beiden Änderungen können auf die Polymerisation der organischen Komponente zurückgeführt werden. Es konnten keine Hinweise auf eventuell gebildete Zwischenstufen gefunden werden.

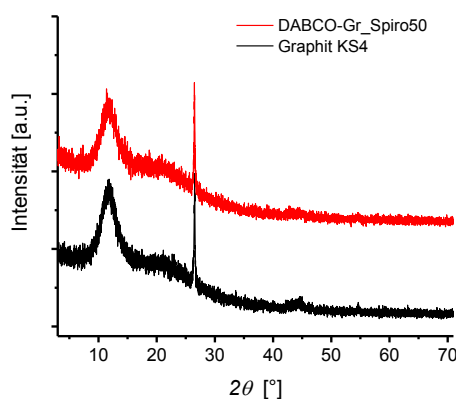


Abbildung A 9. Röntgenpulverdiffraktogramm des Hybridmaterials, erhalten durch DABCO-katalysierte Zwillingspolymerisation von 50 m% Monomer **1** auf Graphit (rot), verglichen mit den Röntgenpulverdiffraktogramm des eingesetzten Graphits (schwarz). Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[44], Copyright 2012, The Royal Society of Chemistry.

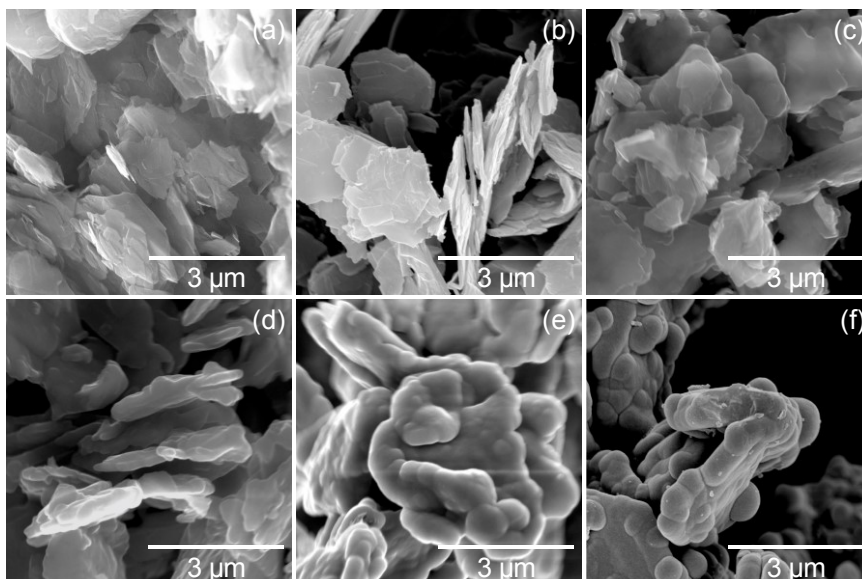


Abbildung A 10. REM-Aufnahmen des eingesetzten Graphits (a) und der Kompositmaterialien aus porösem Kohlenstoff und Graphit, die durch DABCO-katalysierte Zwillingspolymerisation von Monomer **1** an Graphit mit 10 m% (b), 30 m% (c), 50 m% (d), 70 m% (e) und 91 m% (f) Monomer **1** und anschließendes Carbonisieren und Ätzen des Siliciumdioxids hergestellt wurden.

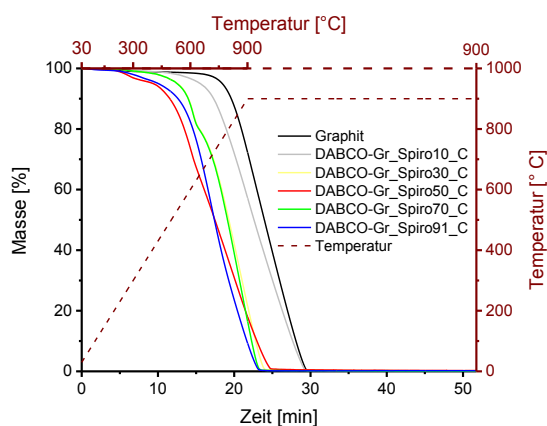


Abbildung A 11. Thermogravimetrische Analyse der Kohlenstoff/Graphit-Komposite unter Luft zur Bestimmung des Restgehaltes an Siliciumdioxid (Aufheizen auf 900 °C mit 40 K min⁻¹, 30 min Haltezeit, Luftstrom 20 mL min⁻¹). Überarbeitet mit Erlaubnis nach ^[44], Copyright 2012, The Royal Society of Chemistry.

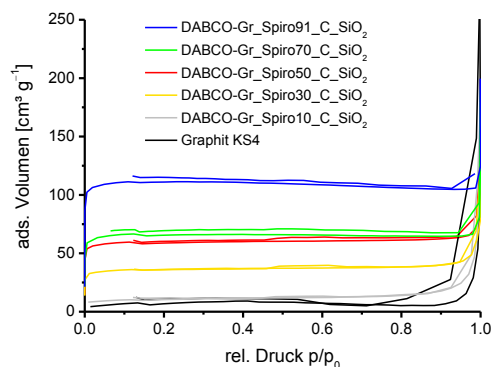


Abbildung A 12. Stickstoffsorptionsisothermen der C/SiO₂/C-Kompositmaterialien, erhalten durch Carbonisieren der Hybridmaterialien der Zwillingspolymerisation von **1** auf Graphit.

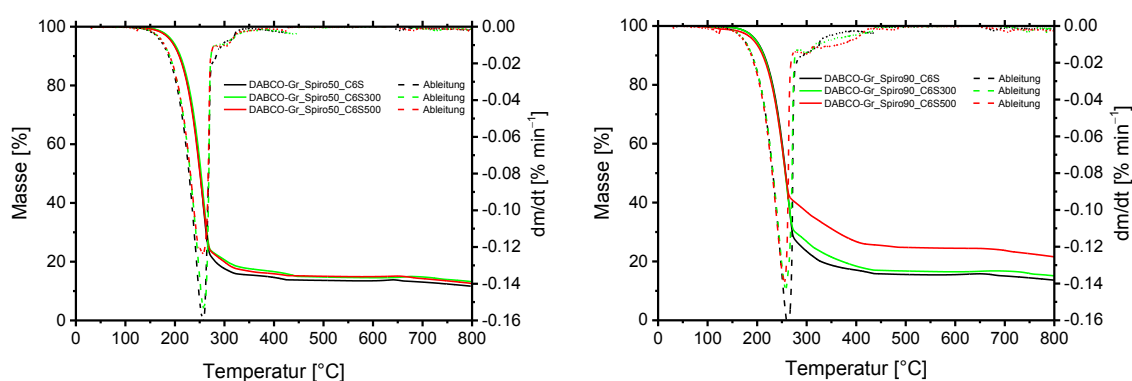


Abbildung A 13. Thermogravimetrische Analyse der Kohlenstoff/Schwefel-Kompositmaterialien, die durch Verschmelzen der Kohlenstoffe **DABCO-Gr_Spiro50_C** (links) bzw. **DABCO-Gr_Spiro90_C** (rechts) und Schwefel im Verhältnis 1:6 und durch Nachtempern bei 300 °C und 500 °C erhalten wurden (Heizrate 10 K min⁻¹, Heliumstrom 20 mL min⁻¹).

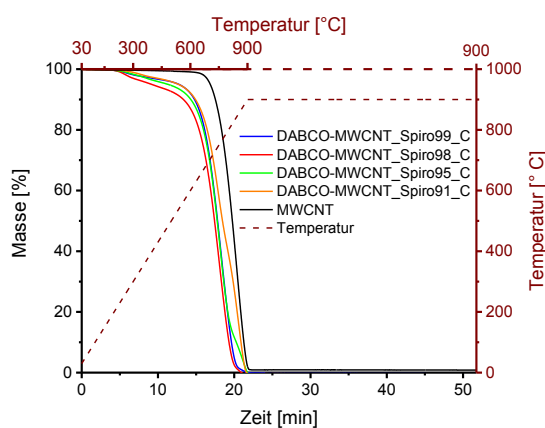


Abbildung A 14. Thermogravimetrische Analyse der Kohlenstoff/Graphit-Komposite unter Luft zur Bestimmung des Restgehaltes an Siliciumdioxid (Aufheizen auf 900 °C mit 40 K min⁻¹, 30 min Haltezeit, Luftstrom 20 mL min⁻¹).

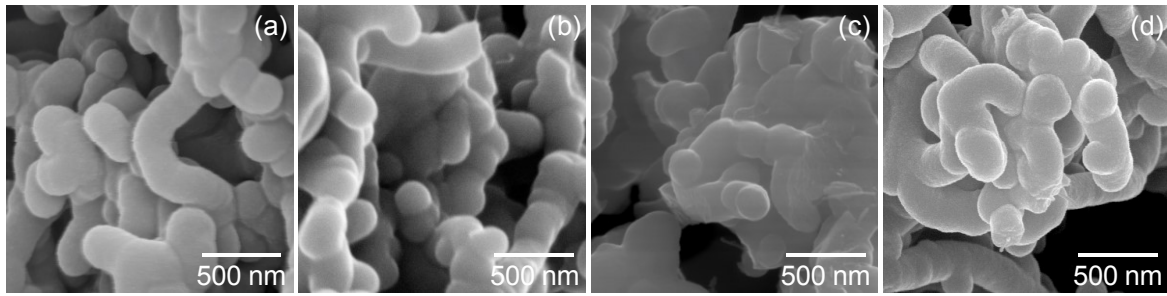


Abbildung A 15. REM-Aufnahmen der Probe DABCO-MWCNT_Spiro99 vor (a) und nach dem Carbonisieren (b) sowie nach anschließendem Herauswaschen des Siliciumdioxids mit Natronlauge (c) und Flusssäure (d).

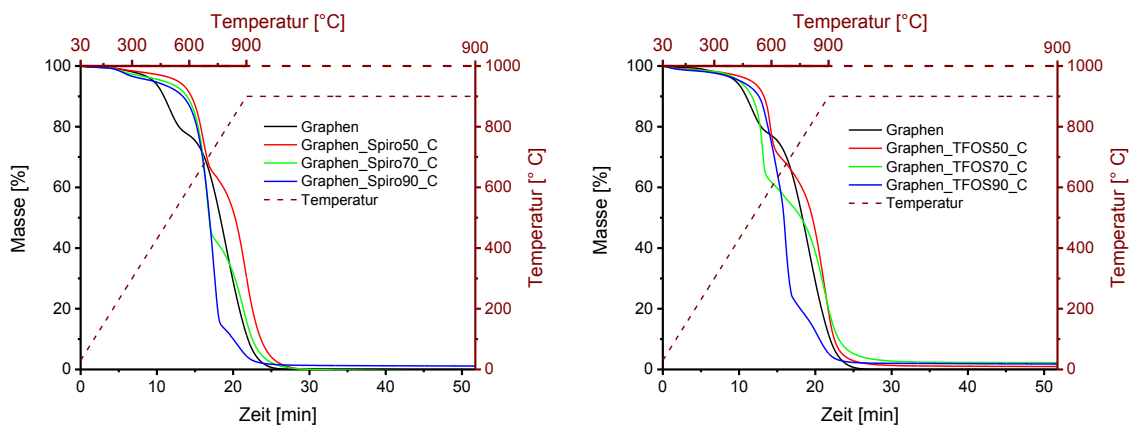


Abbildung A 16. Thermogravimetrische Analyse der Kohlenstoff/Graphen-Komposite unter Luft zur Bestimmung des Restgehaltes an Siliciumdioxid (Aufheizen auf 900 °C mit 40 K min⁻¹, 30 min Haltezeit, Luftstrom 20 mL min⁻¹).

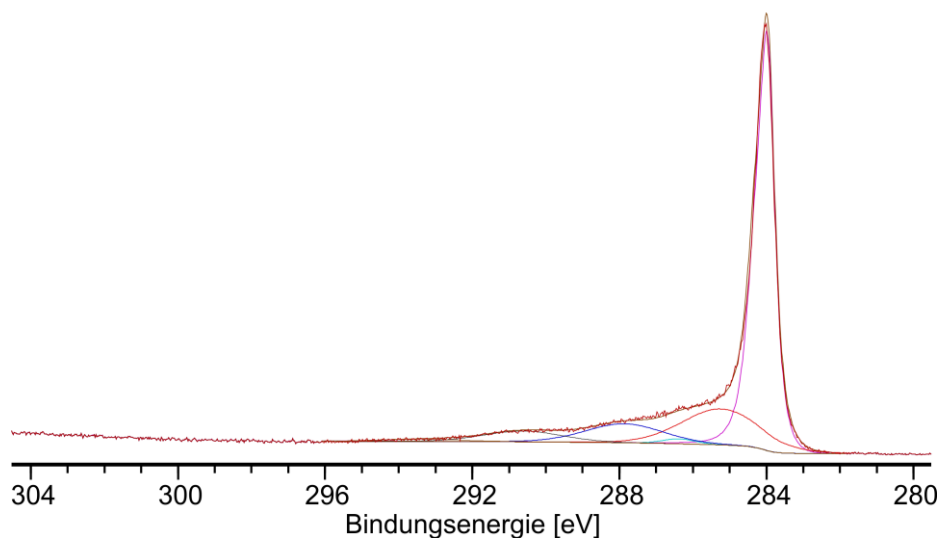


Abbildung A 17. C 1s Peak und angefitzte Komponentenpeaks des XPS-Spektrums des eingesetzten Graphens.

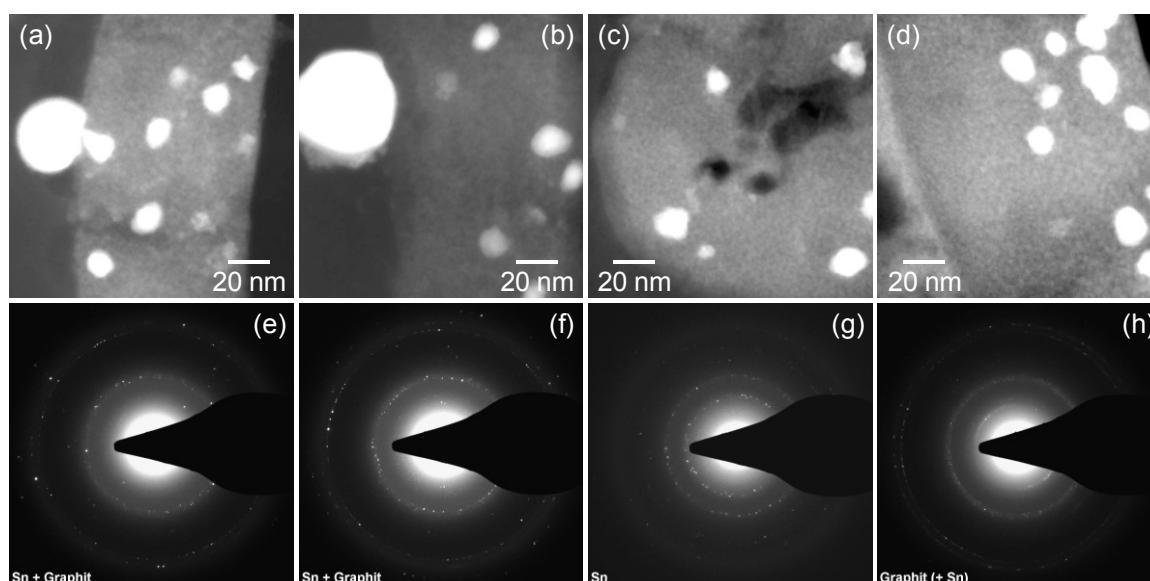


Abbildung A 18. HAADF-STEM-Aufnahmen (a–d) und Elektronenbeugung der Hybridmaterialien **DABCO-Gr_Spiro50_Sn** (a, e) **Gr-Spiro50_Sn** (b, f) **DABCO-MWCNT_Spiro97_Sn** (c, g) und **Spiro@DABCO-Gr_Spiro33_Sn** (d, h), erhalten durch simultane Zwillingspolymerisation von **1** und **4** auf verschiedenen Kohlenstoffen und Reduktion bei 600 °C im Argon-/Wasserstoffstrom.

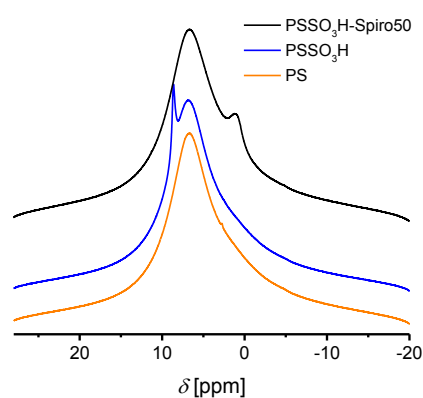


Abbildung A 19. ¹H-MAS-NMR-Spektren von Polystyrolpartikeln, sulfonierten Polystyrolpartikeln und des Hybridmaterials, erhalten durch Zwillingspolymerisation von 50 m% Monomer **1** auf sulfonierten Polystyrolpartikeln.

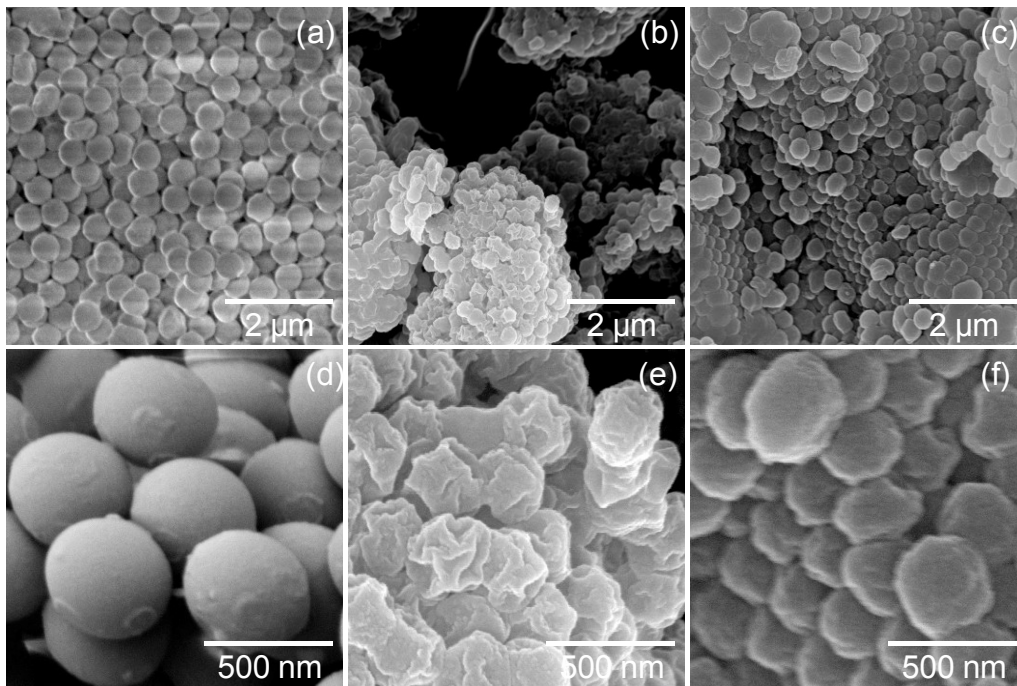


Abbildung A 20. REM-Aufnahmen der Siliciumdioxidmaterialien, erhalten aus den Hybridmaterialien der oberflächeninduzierten Zwillingspolymerisation von 40 m% (b, e) bzw. 50 m% (c, f) Monomer **1** auf **PSSO₃H** durch Oxidation unter Luft, verglichen mit den eingesetzten **PSSO₃H**-Partikeln. Die Proben wurden vor der Messung mit ca. 20 nm Platin besputtert.

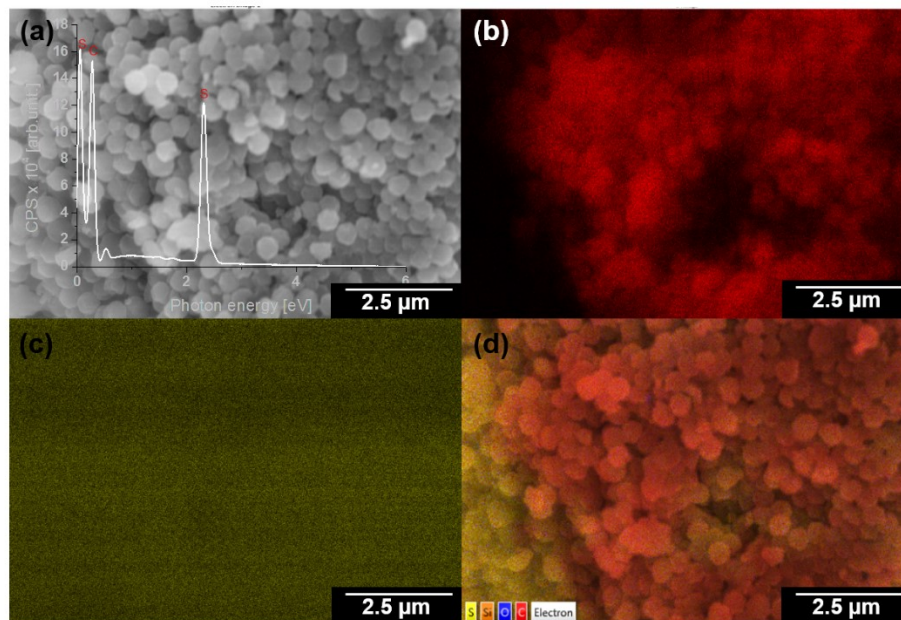


Abbildung A 21. REM-Aufnahme und EDX Spektrum (a), Elementverteilung der Elemente Kohlenstoff (b) und Schwefel (c) sowie Überblendung der REM-Aufnahme mit den Elementverteilungen (d) der Probe **PSSO₃H_Spiro50_CS**.

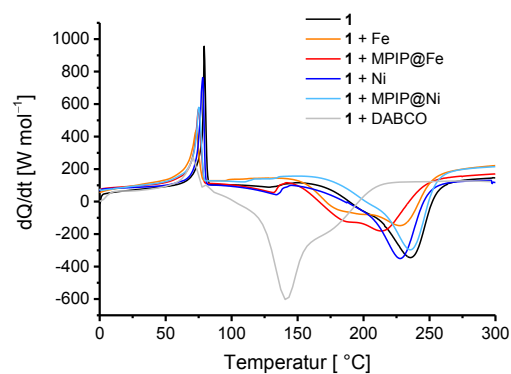


Abbildung A 22. Thermogramme der DSC-Untersuchungen des Monomers **1** allein sowie in Gegenwart der Metalle Eisen und Nickel und der Metallpartikel, die in 1-Methylpiperazin erhitzt wurden. Zum Vergleich ist das Thermogramm von **1** in Gegenwart der Base DABCO aufgetragen.

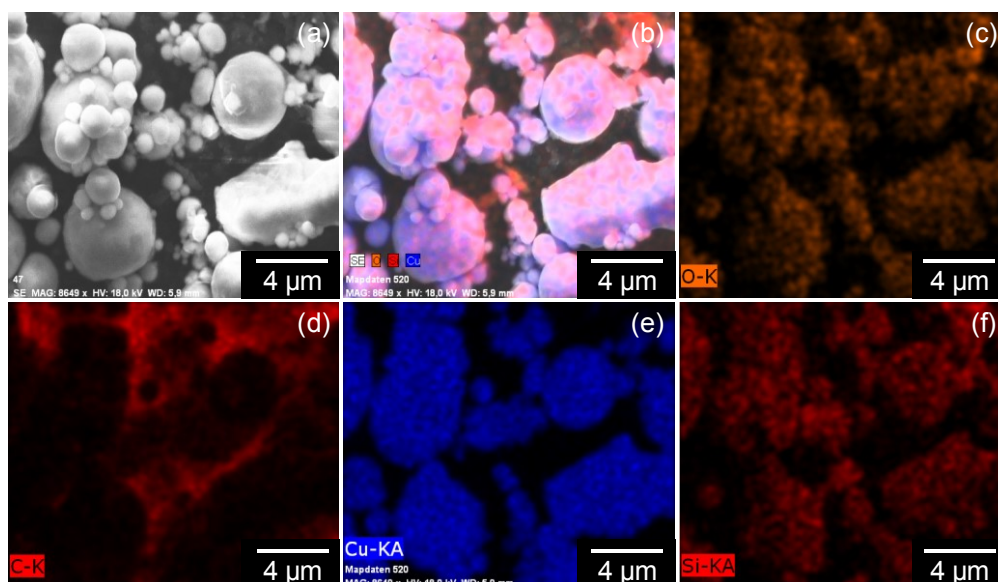


Abbildung A 23. REM-Aufnahme (a), Elementverteilung der Elemente Sauerstoff (c), Kohlenstoff (d), Kupfer (e) und Silicium (f) sowie Überblendung der REM-Aufnahme mit den Elementverteilungen (b) der Probe **MPIP@Cu_Spiro5**. Die Proben wurden vor der Messung mit ca. 20 nm Platin besputtert.

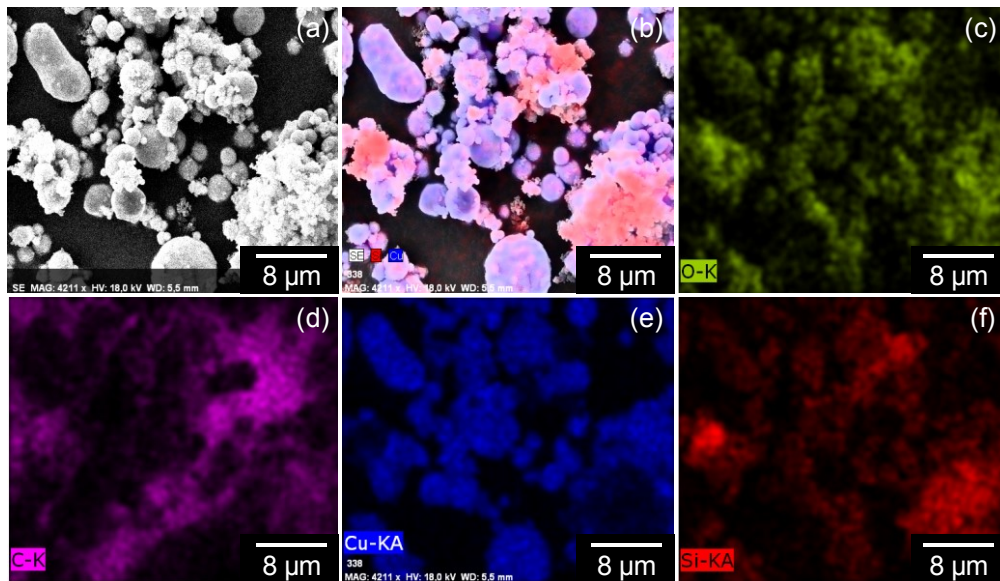


Abbildung A 24. REM-Aufnahme (a), Elementverteilung der Elemente Sauerstoff (c), Kohlenstoff (d), Kupfer (e) und Silicium (f) sowie Überblendung der REM-Aufnahme mit den Elementverteilungen (b) der Probe **DABCO-Cu_Spiro5**. Die Proben wurden vor der Messung mit ca. 20 nm Platin besputtert.

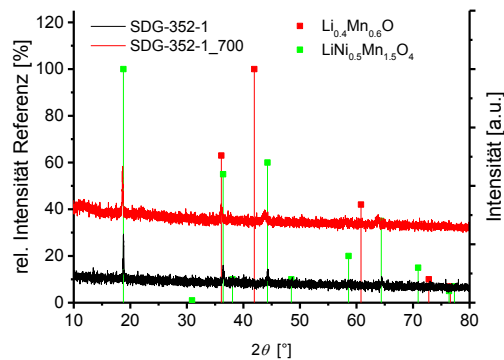


Abbildung A 25. Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ vor (schwarz) und nach (rot) dem Tempern bei 700 °C unter Argon, verglichen mit den Referenzwerten des $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

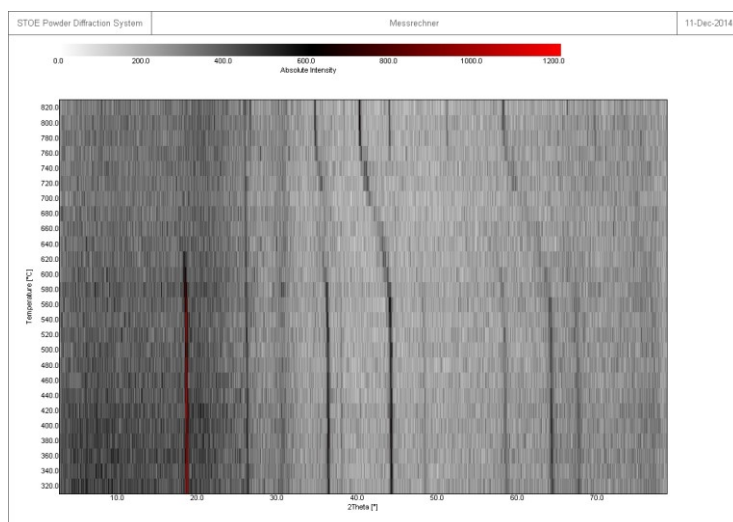


Abbildung A 26. Temperaturabhängige XRPD-Untersuchung einer Mischung von Graphit und $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

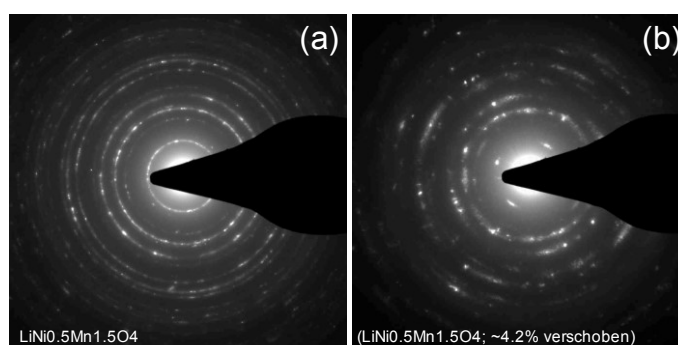


Abbildung A 27. SAED-Aufnahmen der bei 400 °C im Argonstrom nachbehandelten Probe **DABCO-SDG352-1_Spiro5** im Bulkmaterial (a) und am Partikelrand (b).

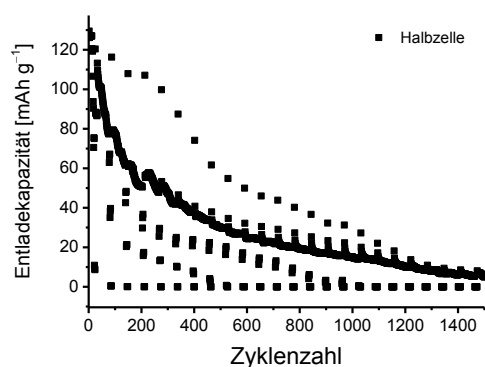


Abbildung A 28. Untersuchungen der Zyklenstabilität der mit Hybridmaterial beschichteten Spinellproben in einer Halbzelle.

7 Literaturverzeichnis

- [1] J. Rogelj, G. Luderer, R. C. Pietzcker, E. Kriegler, M. Schaeffer, V. Krey, K. Riahi, *Nat. Clim. Change* **2015**, 5, 519–527.
- [2] <http://www.volker-quaschning.de/publis/studien/sektorkopplung/Sektorkopplungsstudie.pdf>, **16.07.2016**.
- [3] https://www.bundesregierung.de/Webs/Breg/DE/Themen/Energiewende/Mobilitaet/mobilitaet_zukunft/_node.html, **14.07.2016**.
- [4] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2012**, 11, 19–29.
- [5] C. Sanchez, C. Boissiere, S. Cassaignon, C. Chaneac, O. Durupthy, M. Faustini, D. Grosso, C. Laberty-Robert, L. Nicole, D. Portehault, F. Ribot, L. Rozes, C. Sassoey, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 221–238.
- [6] A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. van Schalkwijk, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 366–377.
- [7] G. Kickelbick, *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*, Wiley VCH, Weinheim, **2007**.
- [8] Ebelmen, *Ann. Chem. Pharm.* **1846**, 57, 319–355.
- [9] C. J. Brinker, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Boston, **1990**.
- [10] S. Grund, P. Kempe, G. Baumann, A. Seifert, S. Spange, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 628–632.
- [11] T. Ebert, A. Seifert, S. Spange, *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, 36, 1623–1639.
- [12] S. Spange, P. Kempe, A. Seifert, A. A. Auer, P. Ecorchard, H. Lang, M. Falke, M. Hietschold, A. Pohlers, W. Hoyer, G. Cox, E. Kockrick, S. Kaskel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8254–8258.
- [13] T. Löschner, Dissertation, Technische Universität Chemnitz, **2013**.
- [14] P. Kempe, T. Löschner, A. A. Auer, A. Seifert, G. Cox, S. Spange, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 8040–8053.
- [15] J. V. Alemán, A. V. Chadwick, J. He, M. Hess, K. Horie, R. G. Jones, P. Kratochvíl, I. Meisel, I. Mita, G. Moad, S. Penczek, R.F.T. Stepto, *Pure Appl. Chem.* **2007**, 79, 1801–1829.
- [16] C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.* **1994**, 18, 1007–1047.
- [17] J. D. Mackenzie, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1994**, 2, 81–86.
- [18] M. W. Ellsworth, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2756–2758.
- [19] B. M. Novak, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 422–433.
- [20] H. Müller, P. Rehak, C. Jäger, J. Hartmann, N. Meyer, S. Spange, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1671–1675.
- [21] S. Grund, Dissertation, Technische Universität Chemnitz, **2011**.
- [22] A. Seifert, S. Spange, *Nachr. Chem.* **2013**, 61, 1028–1033.
- [23] P. Kitschke, A. A. Auer, T. Löschner, A. Seifert, S. Spange, T. Rüffer, H. Lang, M. Mehring, *ChemPlusChem* **2014**, 79, 1009–1023.
- [24] S. Spange, S. Grund, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 2111–2116.
- [25] M. Göring, A. Seifert, K. Schreiter, P. Müller, S. Spange, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 9753–9756.
- [26] C. Schliebe, U. Pfaff, T. Gemming, C. Lochenie, B. Weber, H. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 23, 3850–3860.
- [27] S. Oschatz, A. Lange, S. Csikony, G. Cox, O. Gronwald, A. Seifert, S. Spange, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2016**, 54, 2312–2320.
- [28] A. Mehner, T. Rüffer, H. Lang, A. Pohlers, W. Hoyer, S. Spange, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 4113–4117.
- [29] A. Mehner, T. Rüffer, H. Lang, M. Schlesinger, M. Mehring, S. Spange, *New J. Chem.* **2013**, 37, 1290–1293.
- [30] A. Mehner, A. Pohlers, W. Hoyer, G. Cox, S. Spange, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 1000–1010.

- [31] C. Leonhardt, S. Brumm, A. Seifert, G. Cox, A. Lange, T. Rüffer, D. Schaarschmidt, H. Lang, N. Jöhrmann, M. Hietschold, F. Simon, M. Mehring, *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 1400–1412.
- [32] C. Leonhardt, S. Brumm, A. Seifert, A. Lange, S. Csihony, M. Mehring, *ChemPlusChem* **2014**, *79*, 1440–1447.
- [33] C. Leonhardt, A. Seifert, S. Csihony, H. Sommer, M. Mehring, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 3091–3098.
- [34] P. Kitschke, A. A. Auer, A. Seifert, T. Rüffer, H. Lang, M. Mehring, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *409*, 472–478.
- [35] P. Kitschke, M. Walter, T. Rüffer, A. Seifert, F. Speck, T. Seyller, S. Spange, H. Lang, A. A. Auer, M. V. Kovalenko, M. Mehring, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 2705–2719.
- [36] P. Kitschke, T. Rüffer, H. Lang, A. A. Auer, M. Mehring, *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 1184–1191.
- [37] C. Schliebe, T. Gemming, J. Noll, L. Mertens, M. Mehring, A. Seifert, S. Spange, H. Lang, *ChemPlusChem* **2015**, *80*, 559–567.
- [38] T. Löschner, A. Mehner, S. Grund, A. Seifert, A. Pohlers, A. Lange, G. Cox, H.-J. Hähnle, S. Spange, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3258–3261.
- [39] L. Kaßner, Dissertation, Technische Universität Chemnitz, **2015**.
- [40] C. Schliebe, Dissertation, Technische Universität Chemnitz, **2015**.
- [41] T. Löschner, A. Seifert, R. Lungwitz, G. Cox, A. Lange, H.-J. Hähnle, S. Spange, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, F60–F61.
- [42] A. A. Auer, A. Richter, A. V. Berezkin, D. V. Guseva, S. Spange, *Macromol. Theory Simul.* **2012**, *21*, 615–628.
- [43] A. Arnebold, O. Schorsch, J. Beckmann, A. Hartwig, *React. Funct. Polym.* **2013**, *73*, 1625–1631.
- [44] T. Ebert, G. Cox, E. Sheremet, O. Gordan, D. R. T. Zahn, F. Simon, S. Spange, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9867–9869.
- [45] T. Schönfelder, J. Friedrich, J. Prehl, S. Seeger, S. Spange, K. H. Hoffmann, *Chem. Phys.* **2014**, *440*, 119–126.
- [46] I. Tchernook, J. Prehl, J. Friedrich, *Polymer* **2015**, *60*, 241–251.
- [47] O. Gronwald, N. Janssen, A. Lange, H. Moehwald, **2013**, WO002013110985A1.
- [48] M. Birkner, Masterarbeit, Technische Universität Chemnitz, **2014**.
- [49] A. Lange, G. Cox, R. Dyllick-Brenzinger, O. Gronwald, T. Smit, **2012**, US020120184702A1.
- [50] L. H. Baekeland, **1922**, US000001439056A.
- [51] F. Böttger-Hiller, R. Lungwitz, A. Seifert, M. Hietschold, M. Schlesinger, M. Mehring, S. Spange, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8878–8881.
- [52] A. Vioux, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2292–2299.
- [53] S. Szewczyk, **1969**, DE000001816241A.
- [54] M. O. Abdalla, A. Ludwick, T. Mitchell, *Polymer* **2003**, *44*, 7353–7359.
- [55] A. M. Kawamoto, L. C. Pardini, M. F. Diniz, V. L. Lourenço, M. F. K. Takahashi, *J. Aerosol. Technol. Manag.* **2010**, *2*, 169–182.
- [56] M. A. Lenskii, E. E. Shul'ts, A. A. Androshchuk, G. A. Tolstikov, *Russ. J. Org. Chem.* **2009**, *45*, 1772–1775.
- [57] D.-C. Wang, G.-W. Chang, Y. Chen, *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93*, 125–133.
- [58] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- [59] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354–358.
- [60] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- [61] M. José-Yacamán, M. Miki-Yoshida, L. Rendón, J. G. Santiesteban, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 657–659.
- [62] J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzier, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *296*, 195–202.
- [63] M. Noked, A. Soffer, D. Aurbach, *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *15*, 1563–1578.
- [64] K. S. Novoselov, *Science* **2004**, *306*, 666–669.

- [65] B. C. Brodie, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **1859**, 149, 249–259.
- [66] H. Boehm, A. Clauss, U. Hofmann, G. Fischer, *Z. Naturforsch. B* **1962**, B 17, 150–153.
- [67] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, U. Hofmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **1962**, 316, 119–127.
- [68] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, De Gruyter, Berlin; New York, **2007**.
- [69] S. Otani, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, 63, 249–263.
- [70] E. Fitzer, W. Schaefer, S. Yamada, *Carbon* **1969**, 7, 643–648.
- [71] A. Lu, A. Kiefer, W. Schmidt, F. Schüth, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 100–103.
- [72] R. J. White, V. Budarin, R. Luque, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 3401–3418.
- [73] M.-M. Titirici, M. Antonietti, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 103–116.
- [74] E. Berl, A. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1932**, 493, 97–123.
- [75] A. Jain, R. Balasubramanian, M. P. Srinivasan, *Chem. Eng. J.* **2016**, 283, 789–805.
- [76] D. H. Everett, *Pure Appl. Chem.* **1972**, 31, 577–638.
- [77] J. H. Knox, B. Kaur, G. R. Millward, *J. Chromatogr. A* **1986**, 352, 3–25.
- [78] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 7743–7746.
- [79] J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh, K. B. Kim, *Chem. Commun.* **1999**, 21, 2177–2178.
- [80] Z. Ma, T. Kyotani, A. Tomita, *Chem. Commun.* **2000**, 23, 2365–2366.
- [81] S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10712–10713.
- [82] J.-S. Lee, S. H. Joo, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1156–1157.
- [83] D. Kawashima, T. Aihara, Y. Kobayashi, T. Kyotani, A. Tomita, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3397–3401.
- [84] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710–712.
- [85] C. Liang, K. Hong, G. A. Guiochon, J. W. Mays, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5785–5789.
- [86] S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Chem. Commun.* **2005**, 16, 2125–2127.
- [87] Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, H. Yang, Z. Li, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7053–7059.
- [88] F. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Yan, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13508–13509.
- [89] C. Liang, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5316–5317.
- [90] T.-Y. Ma, L. Liu, Z.-Y. Yuan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 3977–4003.
- [91] S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **2001**, 412, 169–172.
- [92] G.-P. Hao, M. Oschatz, W. Nickel, M. Adam, S. Kaskel, *Curr. Org. Chem.* **2014**, 18, 1262–1279.
- [93] C. Liang, S. Dai, G. Guiochon, *Anal. Chem.* **2003**, 75, 4904–4912.
- [94] A. Ismail, L. David, *J. Membr. Sci.* **2001**, 193, 1–18.
- [95] C. Yin, M. Aroua, W. Daud, *Sep. Purif. Technol.* **2007**, 52, 403–415.
- [96] A. Ghosh, Y. H. Lee, *ChemSusChem* **2012**, 5, 480–499.
- [97] K. Zhang, Z. Hu, J. Chen, *J. Energy Chem.* **2013**, 22, 214–225.
- [98] M. Sevilla, R. Mokaya, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 1250–1280.
- [99] Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P. F. Fulvio, R. T. Mayes, S. Dai, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 4828–4850.
- [100] A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp, *J. Power Sources* **2006**, 157, 11–27.
- [101] H. Shi, *Electrochim. Acta* **1996**, 41, 1633–1639.
- [102] E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Béguin, *Carbon* **2006**, 44, 2498–2507.
- [103] J. Chmiola, *Science* **2006**, 313, 1760–1763.
- [104] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 845–854.
- [105] R. D. Rauh, F. S. Shuker, J. M. Marston, S. B. Brummer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, 39, 1761–1766.

- [106] D. Aurbach, *J. Power Sources* **2000**, *89*, 206–218.
- [107] Z. Li, Y. Huang, L. Yuan, Z. Hao, Y. Huang, *Carbon* **2015**, *92*, 41–63.
- [108] E. Peled, A. Gorenshtein, M. Segal, Y. Sternberg, *J. Power Sources* **1989**, *26*, 269–271.
- [109] J. L. Wang, J. Yang, J. Y. Xie, N. X. Xu, Y. Li, *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 499–502.
- [110] J. Wang, L. Liu, Z. Ling, J. Yang, C. Wan, C. Jiang, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 1861–1867.
- [111] S.-C. Han, M.-S. Song, H. Lee, H.-S. Kim, H.-J. Ahn, J.-Y. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A889–A893.
- [112] J.-Z. Wang, L. Lu, M. Choucair, J. A. Stride, X. Xu, H.-K. Liu, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 7030–7034.
- [113] L. Ji, M. Rao, H. Zheng, L. Zhang, Y. Li, W. Duan, J. Guo, E. J. Cairns, Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18522–18525.
- [114] X. Ji, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 500–506.
- [115] X. Ji, L. F. Nazar, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9821.
- [116] *Adv Energy Mater* **2015**, *5*.
- [117] R. Liu, Y. Shi, Y. Wan, Y. Meng, F. Zhang, D. Gu, Z. Chen, B. Tu, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11652–11662.
- [118] F. Böttger-Hiller, Dissertation, Technische Universität Chemnitz, **2012**.
- [119] F. Böttger-Hiller, P. Kempe, G. Cox, A. Panchenko, N. Janssen, A. Petzold, T. Thurn-Albrecht, L. Borchardt, M. Rose, S. Kaskel, C. Georgi, H. Lang, S. Spange, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6088–6091.
- [120] F. Böttger-Hiller, P. Kempe, G. Baumann, M. Hietschold, P. Schäfer, D. R. T. Zahn, A. Petzold, T. Thurn-Albrecht, S. Spange, *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2013**, *2013*, Article ID 872019.
- [121] F. Böttger-Hiller, A. Mehner, S. Anders, L. Kroll, G. Cox, F. Simon, S. Spange, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10568–10570.
- [122] J. Brückner, S. Thieme, F. Böttger-Hiller, I. Bauer, H. T. Grossmann, P. Strubel, H. Althues, S. Spange, S. Kaskel, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1284–1289.
- [123] T. Ebert, A. Wollbrink, A. Seifert, R. John, S. Spange, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 6826–6833.
- [124] M. Choura, N. M. Belgacem, A. Gandini, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3839–3850.
- [125] R. Rego, P. J. Adriaenssens, R. A. Carleer, J. M. Gelan, *Polymer* **2004**, *45*, 33–38.
- [126] G. A. Webb, *Annual Reports on NMR Spectroscopy. Volume 29*, Academic Press, San Diego; London, **1994**.
- [127] R. Joseph, S. Zhang, W. T. Ford, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1305–1312.
- [128] Z. L. Da, *Express Polym. Lett.* **2007**, *1*, 698–703.
- [129] X. Zhang, D. H. Solomon, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1997**, *35*, 2233–2243.
- [130] R. González, R. Martínez, P. Ortiz, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1–9.
- [131] R. Joseph, S. Zhang, W. T. Ford, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1305–1312.
- [132] I. R. Salabarría, P. A. Oyanguren, D. P. Fasce, R. J. J. Williams, *Polym. Int.* **1995**, *37*, 21–26.
- [133] H. Mayr, B. Kempf, A. R. Ofial, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 66–77.
- [134] J. Ammer, C. Nolte, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13902–13911.
- [135] A. Pizzi, G. Tondi, H. Pasch, A. Celzard, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110*, 1451–1456.
- [136] S. Abdalla, A. Pizzi, F. Bahabri, A. Ganash, *Maderas Cienc. Tecnol.* **2015**, *17*, 99–104.
- [137] H. Mayr, T. Bug, M. F. Gotta, N. Hering, B. Irrgang, B. Janker, B. Kempf, R. Loos, A. R. Ofial, G. Remennikov, H. Schimmel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9500–9512.
- [138] S. Pennycook, D. Jesson, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 938–941.
- [139] V. Belot, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *J. Mater. Sci. Lett.* **1990**, *9*, 1052–1054.
- [140] J. Ma, L. Shi, Y. Shi, S. Luo, J. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *85*, 1077–1086.
- [141] G. Trimmel, R. Badheka, F. Babonneau, J. Latournerie, P. Dempsey, D. Bahloul-Houlier, J. Parmentier, G. D. Soraru, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *26*, 279–283.
- [142] V. V. Kireev, B. I. D'yachenko, V. P. Rybalko, *Polym. Sci. Ser. A* **2008**, *50*, 394–402.

- [143] C. W. Lewis, *J. Polym. Sci.* **1958**, 33, 153–159.
- [144] T. H. Thomas, T. C. Kendrick, *J. Polym. Sci. 2 Polym. Phys.* **1969**, 7, 537–549.
- [145] T. H. Thomas, T. C. Kendrick, *J. Polym. Sci. 2 Polym. Phys.* **1970**, 8, 1823–1830.
- [146] M. Kučera, J. Láňíková, M. Jelínek, *J. Polym. Sci.* **1961**, 53, 301–310.
- [147] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603–619.
- [148] A. V. Neimark, Y. Lin, P. I. Ravikovitch, M. Thommes, *Carbon* **2009**, 47, 1617–1628.
- [149] E. Lippmaa, M. Maegi, A. Samoson, G. Engelhardt, A. R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4889–4893.
- [150] G. E. Maciel, D. W. Sindorf, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7606–7607.
- [151] D. W. Sindorf, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4263–4265.
- [152] Y. Inoue, T. Konno, *Polym. J.* **1976**, 8, 457–465.
- [153] X. Yang, N. Zhao, Q. Zhou, Z. Wang, C. Duan, C. Cai, X. Zhang, J. Xu, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 18010–18017.
- [154] T. Matsumoto, *Advanced Materials '93: Proceedings of the Symposia of the 3rd IUMRS International Conference on Advanced Materials, Ikebukuro, Tokyo, Japan, 1993*, Elsevier, Amsterdam ; New York, **1994**.
- [155] A. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 14095–14107.
- [156] Y. Ward, R. J. Young, R. A. Shatwell, *J. Mater. Sci.* **2007**, 42, 5135–5141.
- [157] J. Guo, Y. Xu, C. Wang, *Nano Lett.* **2011**, 11, 4288–4294.
- [158] M. Birkner, Bachelorarbeit, Technische Universität Chemnitz, **2012**.
- [159] G. Y. Gor, M. Thommes, K. A. Cychosz, A. V. Neimark, *Carbon* **2012**, 50, 1583–1590.
- [160] H. R. Kricheldorf, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 981–992.
- [161] <http://www.array-nano.com/arm003.html>, **19.07.2016**.
- [162] E. F. Antunes, A. O. Lobo, E. J. Corat, V. J. Trava-Airoldi, A. A. Martin, C. Veríssimo, *Carbon* **2006**, 44, 2202–2211.
- [163] A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. S. Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *New J. Phys.* **2003**, 5, 139–139.
- [164] Z. Li, Z. Pan, S. Dai, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 277, 35–42.
- [165] B. Scrosati, J. Hassoun, Y.-K. Sun, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 3287–3295.
- [166] L. Y. Beaulieu, A. D. Rutenberg, J. R. Dahn, *Microsc. Microanal.* **2002**, 8, 422–428.
- [167] M. Winter, J. O. Besenhard, *Electrochim. Acta* **1999**, 45, 31–50.
- [168] P. G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2930–2946.
- [169] J. Hassoun, G. Derrien, S. Panero, B. Scrosati, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 3169–3175.
- [170] C. Leonhardt, Dissertation, Technische Universität Chemnitz, eingereicht am **22.07.2016**.
- [171] I. A. Courtney, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 2045–2052.
- [172] J. O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, W. Biberacher, *J. Power Sources* **1995**, 54, 228–231.
- [173] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [174] P. H. Toy, in *Encycl. Reag. Org. Synth.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2003**.
- [175] N. Jayaprakash, J. Shen, S. S. Moganty, A. Corona, L. A. Archer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5904–5908.
- [176] N. Brun, K. Sakaushi, L. Yu, L. Giebeler, J. Eckert, M. M. Titirici, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 6080–6087.
- [177] Y. Qu, Z. Zhang, X. Wang, Y. Lai, Y. Liu, J. Li, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 14306–14310.
- [178] I. Gallardo, J. Pinson, N. Vilà, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 19521–19529.
- [179] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, J. Chastain, Eds., *PHI Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer Corp., Eden Prairie, **1992**.
- [180] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, Wiley, Chichester, **2010**.
- [181] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton, **1996**.
- [182] M. P. Seah, W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1979**, 1, 2–11.

- [183] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman, J. Goodenough, *Solid State Ion.* **1981**, 3–4, 171–174.
- [184] J. Molenda, *Solid State Ion.* **1986**, 21, 263–272.
- [185] A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli, *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2, 922–939.
- [186] Q. Zhong, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 205–213.
- [187] L. Yang, B. Ravdel, B. L. Lucht, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2010**, 13, A95–A97.
- [188] Y. Sun, *Electrochem. Commun.* **2002**, 4, 344–348.
- [189] D. Aurbach, B. Markovsky, G. Salitra, E. Markevich, Y. Talyossef, M. Koltypin, L. Nazar, B. Ellis, D. Kovacheva, *J. Power Sources* **2007**, 165, 491–499.
- [190] N.-S. Choi, Z. Chen, S. A. Freunberger, X. Ji, Y.-K. Sun, K. Amine, G. Yushin, L. F. Nazar, J. Cho, P. G. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 9994–10024.
- [191] J. Liu, A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156, A833–A838.
- [192] J. Y. Shi, C.-W. Yi, K. Kim, *J. Power Sources* **2010**, 195, 6860–6866.
- [193] Y. Fan, J. Wang, Z. Tang, W. He, J. Zhang, *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 3870–3875.
- [194] X. Fang, M. Ge, J. Rong, C. Zhou, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 4083–4088.
- [195] Z. Liang, G. Zheng, W. Li, Z. W. Seh, H. Yao, K. Yan, D. Kong, Y. Cui, *ACS Nano* **2014**, 8, 5249–5256.
- [196] C. Schliebe, T. Gemming, L. Mertens, M. Mehring, H. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 20, 3161–3163.
- [197] A. Yulinova, M. Göring, D. Nickel, S. Spange, T. Lampke, *Adv. Eng. Mater.* **2014**, 17, 802–809.
- [198] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, **2007**, 49–56.

Danksagung

Besonderer Dank gilt Prof. Dr. Stefan Spange für die Möglichkeit, diese Dissertation in seinem Arbeitskreis anfertigen zu können, für die gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung des Themas und zur Verwirklichung eigener Ideen sowie der Diskussionsbereitschaft und der Möglichkeit, die Ergebnisse auf verschiedenen internationalen Fachtagungen vorzustellen.

Prof. Dr. Michael Mehring danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Dr. Arno Lange und Dr. Szilard Csihony von der BASF SE danke ich für die gute Zusammenarbeit und die wissenschaftlichen Anregungen. Dr. Gerhard Cox, Dr. Philipp Müller und Thorsten Wieczorek von der BASF SE gilt mein Dank für die angefertigten HAADF-STEM-Untersuchungen. Dr. Hannes Wolf und Dr. Christoph Erk von der BASF SE danke ich für die elektrochemischen Untersuchungen der Hochvoltspinnellproben und des zinnhaltigen Nanokomposits.

Dr. Frank Simon vom Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. gilt mein Dank für die XPS-Messungen und deren Auswertung.

Dr. Soumyadip Choudhury vom Leibniz-Institut für neue Materialien Saarbrücken danke ich für die Schwefelbatterietests, die Bereitstellung der PSSO₃H-Partikel, deren REM-Aufnahmen und die umfassende Charakterisierung der C/S-Komposite sowie die wissenschaftlichen Diskussionen.

Alexander Wollbrink und Prof. Dr. Jürgen Caro von der Leibniz Universität Hannover gilt mein Dank für die Probenpräparation und HAADF-STEM-Untersuchung der Hybridmaterialien der Mehrlingspolymerisation sowie für die gute Kooperation.

Prof. Dr. Michael Hietschold möchte ich für die Möglichkeit danken, Proben mittels REM und EDX in seinem Arbeitskreis zu untersuchen. Giesela Baumann, Torsten Jagemann, Doreen Dentel und Dr. Steffen Schulze danke ich für die Einweisung und Unterstützung bei auftretenden Problemen beim Messen.

Dr. Maik Schlesinger und Lutz Mertens von der Professur Koordinationschemie möchte ich für die XRPD-Messungen danken. Christian Leonhardt danke ich für die Bereitstellung des zinnhaltigen Zwillingsmonomers, für die RFA-Messung und für die gute Zusammenarbeit sowohl während des Studiums als auch der Promotionszeit.

Dr. Evgeniya Sheremet, Dr. Raul Rodriguez, Jorge Alexander Villabona Valbuena, Dr. Volodymyr Dzhagan und Prof. Dr. Dietrich R. T. Zahn danke ich für die Aufnahme der Ramanspektren.

Prof. Dr. Werner Goedel möchte ich für die Möglichkeit danken, TG-Messungen in seinem Arbeitskreis durchführen zu können.

Ursula Zimmermann danke ich für das Verschmelzen der Glasampullen unter Vakuum und den Mut beim Öffnen derselben.

Alexander Eienkel von der Professur Verbundwerkstoffe gilt mein Dank für die Durchführung der Vakuumpyrolyse.

Renate Franzky und Brigitte Kempe (Professur Organische Chemie, Prof. Dr. Klaus Banert) und Janine Fritsch (Professur Anorganische Chemie, Prof. Dr. Heinrich Lang) sei für die Durchführung der Elementaranalysen gedankt.

Dr. Andreas Seifert möchte ich für die Aufnahme der Festkörper-NMR-Spektren danken.

Romy Jaeschke, Mandy Martin und Judith Streif danke ich für die zahlreichen DSC-Messungen. Weiterhin gilt Judith und Mandy mein Dank für die Unterstützung bei den TG-Messungen.

Andreas Laue, Dr. Falko Böttger-Hiller, Patrick Kempe und vor allem Tina Windberg möchte ich für die Aufnahme zahlreicher, stets wichtiger Stickstoffsorptionsisothermen von zum Teil widerspenstigen Proben danken.

Simone Kehr gilt mein Dank für ihre Hilfsbereitschaft und die Beschaffung verschiedener Chemikalien, Proben- und Reaktionsgefäße.

Kevin Nagel, Matthias Birkner, Isabel Jungkurth und Pauline Dill möchte ich für die Unterstützung bei den praktischen Arbeiten als Hilfswissenschaftler, im Rahmen einer Bachelorarbeit oder eines Praktikums danken.

Den fleißigen Korrekturlesern Dr. Katja Schreiter, Dr. Katja Trommler, Dr. Susanne Höhne und Dr. David Adner gilt mein Dank für die gründliche Fehlersuche und die konstruktiven Verbesserungsvorschläge.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Polymerchemie, besonders den wechselnden Laborpartnern der 315 und der Skatrunde, danke ich für das angenehme Arbeitsklima.

Großer Dank gilt vor allem meiner Familie und Freunden für die Ablenkung und Unterstützung sowohl während des Studiums als auch während der Promotionszeit.

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter der Verwendung angegebener Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Ich erkläre weiterhin, weder früher, noch gleichzeitig ein Promotionsverfahren an anderer Stelle beantragt zu haben.

Chemnitz, den 12.08.2016

Thomas Ebert

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Thomas Ebert
Geburtsdatum: 25.03.1986
Geburtsort: Karl-Marx-Stadt
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Ausbildung und beruflicher Werdegang

09/1996 – 06/2004 Besuch des Georgius-Agricola-Gymnasiums Chemnitz
(Abschluss : Abitur)
08/2004 – 05/2005 Zivildienst bei der Ev.-luth. Trinitatiskirchgemeinde in Chemnitz
10/2005 – 09/2010 Chemiestudium an der TU Chemnitz
Abschluss: Diplom
Diplomarbeit: „Herstellung neuer Siliziummonomere für die Synthese neuer SiO_x/C Hybridmaterialien“ (Profesur Polymerchemie)
08/2008 – 10/2008 Praktikum am CTI Renato Archer in Campinas, Brasilien
02/2009 – 03/2009 Praktikum am Institut Organische Chemie I an der Universidad Complutense de Madrid, Spanien (Prof. José Luis Segura Castedo)
seit 11/2010 wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Universität Chemnitz
seit 11/2010 Promotionsstudium

Auszeichnungen

2007 Auszeichnung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Ortsverband Chemnitz, für sehr gute Leistungen im Vordiplom
2015 Auszeichnung für den besten Vortrag beim Covestro Doktorandenworkshop

Liste der Publikationen, Vorträge und Posterpräsentationen

Publikationen:

“Carbon/carbon nanocomposites fabricated by base catalyzed twin polymerization of a Si-spiro compound on graphite sheets”

T. Ebert, G. Cox, E. Sheremet, O. Gordan, D.R.T. Zahn, F. Simon, S. Spange, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9867–9869.

“Twin Polymerization – a new principle for hybrid material synthesis“

T. Ebert, A. Seifert, S. Spange, *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, 36, 1623–1639.

“Multiple polymerization – formation of hybrid materials consisting of two or more polymers from one monomer”

T. Ebert, A. Wollbrink, A. Seifert, R. John, S. Spange, *Polym. Chem.* **2016**, 7, 6826–6833.

“Development of wound SiCBN_x/SiN_x/SiC with near stoichiometric SiC matrix via LSI process”

B. Mainzer, K. Roder, L. Wöckel, M. Frieß, D. Koch, D. Nestler, D. Wett, H. Podlesak, G. Wagner, T. Ebert, S. Spange, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2016**, 36, 1571–1580.

Publikationen in Tagungsbeiträgen:

“Investigation of Different Phenolic Resins and their Behaviour during Pyrolysis to form SiC/C-composites”

L. Wöckel, T. Ebert, B. Mainzer, M. Frieß, D. Koch, K. Roder, D. Wett, D. Nestler, G. Wagner, S. Spange, *Mater. Sci. Forum* **2015**, 825–826, 240–248.

“Development and Characterisation of Phenolic Resin based Liquid Silicon Infiltrated SiC/SiC Composites with SiN_x Fibre Coating”

B. Mainzer, M. Frieß, K. Roder, D. Nestler, D. Wett, L. Wöckel, T. Ebert, G. Wagner, S. Spange, D. Koch, *Mater. Sci. Forum* **2015**, 825–826, 224–231.

“Development of a SiN_x based Barrier Coating for SiC Fibres”

K. Roder, D. Nestler, D. Wett, B. Mainzer, M. Frieß, L. Wöckel, T. Ebert, G. Wagner, D. Koch, S. Spange, *Mater. Sci. Forum* **2015**, 825–826, 256–263.

Öffentliche Vorträge:

“Surface Twin Polymerization“

Thomas Ebert, Falko Böttger-Hiller, Stefan Spange; Joint Symposium of the DFG Research Units FOR 1497, 1713, and 1154, Chemnitz, 19.04.2013

“Carbon Materials through Twin Polymerization“

Thomas Ebert, Falko Böttger-Hiller, Stefan Spange; Workshop „Anwendungen der Zwillingspolymerisation“ Chemnitz, 16.09.2013

“Surface Twin Polymerization for the Design of Nanoporous Carbon Materials”

Thomas Ebert, Falko Böttger-Hiller, Stefan Spange

7th International Symposium Nanoporous Materials, Niagara Falls, Canada, 25.06.2014

“Neue Wege zu Kohlenstoff-Hybridmaterialien durch Zwillingspolymerisation”

Thomas Ebert; 10. Thementage Grenz- und Oberflächentechnik (ThGOT), Leipzig 02.09.2014

“Zwillingspolymerisation an Oberflächen”

Thomas Ebert, Stefan Spange, Covestro Doktorandenworkshop, Bayreuth 23.09.2015

Poster:**“Polymer-Functionalized Carbon Structures: A Raman Spectroscopy View”**

E. Sheremet, R.D. Rodriguez, T. Ebert, S. Höhne, S. Spange, O.D. Gordan, D.R.T. Zahn, DPG Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie (SKM), 76. Jahrestagung der DPG, Berlin, 25.–30. März **2012**

“Carbon/carbon nanocomposites produced by base catalyzed twin polymerization”

T. Ebert, G. Cox, E. Sheremet, O. Gordan, D.R.T. Zahn, F. Simon, S. Spange

International Conference on Diamond and Carbon Materials, Riva del Garda, Italy, 2.–5. September **2013**

“Carbon/carbon nanocomposites produced by base catalyzed twin polymerization”

T. Ebert, G. Cox, E. Sheremet, O. Gordan, D.R.T. Zahn, F. Simon, S. Spange

Polymers and Energy, Jena, 16.–17. September **2014**

“Twin polymerization - general aspects and classification of monomers”

A. Seifert, T. Ebert, S. Spange

Frontiers in Polymer Science, Riva del Garda, Italy, 20.–22. Mai **2015**

“Hierarchically structured carbon nanocomposites fabricated by twin polymerization on different templates for application in Li/S-batteries”

T. Windberg, M. Birkner, T. Ebert, S. Spange

Frontiers in Polymer Science, Riva del Garda, Italy, 20.–22. Mai **2015**

“Synthesis of carbon hollow spheres with mesoporous/microporous shell by twin polymerization on silica particles”

T. Windberg, T. Ebert, D. Uhlig, S. Spange

EMN Meeting on Mesoporous Materials, Prague, Czech Republic, 13.–17. Juni **2016**